

The Series of Advanced Physics of Peking University

北京大学物理学丛书

软物质物理学导论

陆坤权　刘寄星　主编

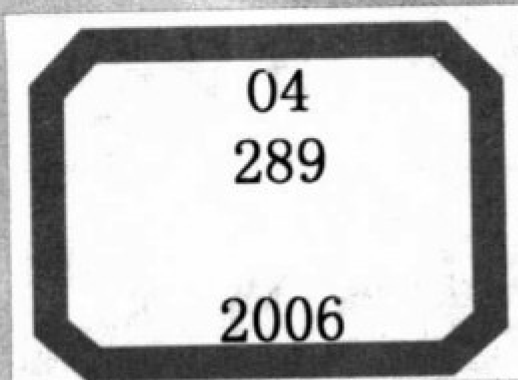

北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



责任编辑：周月梅　孙　琰
封面设计：林胜利

ISBN 7-301-08167-7/O·0625
定价：35.00元





The Series of Advanced Physics of Peking University

北京大学物理学丛书

软物质物理学导论

陆坤权　刘寄星　主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

软物质物理学导论/陆坤权,刘寄星主编. —北京:北京大学出版社,2006.7

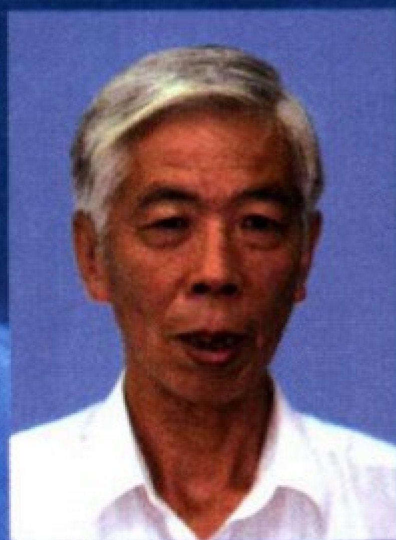
(北京大学物理学丛书)

ISBN 7-301-08167-7

Ⅰ.软… Ⅱ.① 陆… ② 刘… Ⅲ.物理学 Ⅳ.04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 113989 号

书　　　名:**软物质物理学导论**
著作责任者:陆坤权　刘寄星　主编
责 任 编 辑:周月梅　孙　琰
标 准 书 号:ISBN 7-301-08167-7/O・0625
出 版 发 行:北京大学出版社
地　　　址:北京市海淀区成府路 205 号　100871
网　　　址:http://www.pup.cn
电　　　话:邮购部 62752015　市场营销中心 62750672　编辑部 62752021
出版部 62754962
电 子 信 箱:zpup@pup.pku.edu.cn
印　刷　者:北京宏伟双华印刷有限公司
经　销　者:新华书店
850 毫米×1168 毫米　32 开本　22.625 印张　587 千字
2006 年 7 月第 1 版　2006 年 7 月第 1 次印刷
定　　　价:35.00 元



陆坤权，中国科学院物理研究所研究员、软物质物理实验室学术委员会主任。1964年毕业于北京大学物理系，1967年于中国科学院物理研究所研究生毕业。1979—1981年在美国西雅图华盛顿大学做访问学者。发表论文180余篇，获专利9项。曾获国家科技进步奖二等奖，中国科学院科技进步奖二等奖、自然科学奖二等奖。



刘寄星，中国科学院理论物理研究所研究员。1964年毕业于北京大学物理系，1985年获美国得克萨斯大学物理学博士学位。曾任中国科学院理论物理研究所副所长。与人合著《生物膜泡曲率弹性理论》和《从肥皂泡到液晶生物膜》。曾获国家自然科学奖二等奖和中国科学院自然科学奖一等奖。

《北京大学物理学丛书》
第二届编委会名单

前　　言

物理学是自然科学的基础，是探讨物质结构和运动基本规律的前沿学科.几十年来，在生产技术发展的要求和推动下，人们对物理现象和物理学规律的探索研究不断取得新的突破.物理学的各分支学科有着突飞猛进的发展，丰富了人们对物质世界物理运动基本规律的认识和掌握，促进了许多和物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的进步.物理学的发展是许多新兴学科、交叉学科和新技术学科产生、成长和发展的基础和前导.

为适应现代化建设的需要，为推动国内物理学的研究、提高物理教学水平，我们决定推出《北京大学物理学丛书》，请在物理学前沿进行科学研究和教学工作的著名物理学家和教授对现代物理学各分支领域的前沿发展做系统、全面的介绍，为广大物理学工作者和物理系的学生进一步开展物理学各分支领域的探索研究和学习，开展与物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的研究和学习提供研究参考书、教学参考书和教材.

本丛书分两个层次.第一个层次是物理系本科生的基础课教材，这一教材系列，将几十年来几代教师，特别是在北京大学教师的教学实践和教学经验积累的基础上，力求深入浅出、删繁就简，以适于全国大多数院校的物理系使用.它既吸收以往经典的物理教材的精华，尽可

能系统地、完整地、准确地讲解有关的物理学基本知识、基本概念、基本规律、基本方法；同时又注入科技发展的新观点和方法，介绍物理学的现代发展，使学生不仅能掌握物理学的基础知识，还能了解本学科的前沿课题和研究动向，提高学生的科学素质.第二个层次是研究生教材、研究生教学参考书和专题学术著作.这一系列将集中于一些发展迅速、已有开拓性进展、国际上活跃的学科方向和专题，介绍该学科方向的基本内容，力求充分反映该学科方向国内外前沿最新进展和研究成果.学术专著首先着眼于物理学的各分支学科，然后再扩展到与物理学紧密相关的交叉学科.

愿这套丛书的出版既能使国内著名物理学家和教授有机会将他们的累累硕果奉献给广大读者，又能对物理的教学和科学研究起到促进和推动作用.

《北京大学物理学丛书》编辑委员会

1997年3月



编者序言

自从 P. G. de Gennes 将他那篇有名的诺贝尔物理学奖获奖演说以“软物质”冠名以来①,软物质的称谓变得日益普遍。按照 de Gennes 的说法,软物质的研究对象包括了聚合物、液晶、表面活性剂、胶体、乳状液、泡沫、颗粒物质以及生物大分子等与人们的日常生活及工业技术密切相关的物质状态。

实际上,软物质在上述各领域的研究历史均已百年以上。在很长一段时期内,主要是由化学家,特别是物理化学科学家对其开展探索。不少有名的物理学家曾对软物质的研究作出过重要贡献。如果开出一个对软物质各领域作出过杰出贡献的科学家的名单,德拜(Debye,胶体和聚合物物理)、朗缪尔(Langmuir,胶体物理和膜)、昂萨格(Onsager,胶体、液晶和聚合物物理)、朗道(胶体物理)、P. Flory (聚合物物理)、P. G. de Gennes (液晶物理、聚合物物理、颗粒物质和乳状液)、G. Friedel (液晶物理)、C. Frank (液晶物理)、M. Volkenstein(聚合物物理、生物大分子物理)、I. Lifshitz(聚合物物理)和 S. Edwads(聚合物物理和颗粒物质物理)等 20 世纪著名物理学家的名字会当之无愧地列于其中。

20 世纪物理学发展的主流长期被相对论与量子力学所主导,然而,随着物理学对物质运动和结构基本规律的探索的日益深入和拓展,一些与其他学科密切结合的新的综合研究领域逐步涌现并变得越来越重要。软物质物理学便是这样一个与化学、生物学研究紧密结合的领域。

---

① de Gennes P G. Mod. Physics, 1992, 64: 645—648.

软物质的基本特性，按照 de Gennes 的概括，在于其复杂性和柔软性。所谓复杂性至少有三层含意：一是构成软物质的基元多数是化学结构颇为复杂的链状和支状分子(如各种聚合物分子)或分子集团，远比量子物理学处理的单原子或多原子组成的简单分子复杂；二是这些分子本身具有不同的功能团，如两亲分子的不同部位对周围介质具有不同的响应；三是由这些分子自组织或自组装形成了各种复杂结构，如蛋白质分子的折叠、表面活性剂分子在溶液中形成的单连通和多连通结构、镶嵌聚合物的奇妙结构和胶体悬浮液中胶体颗粒聚集形成的分形结构，等等。所谓柔软性指的是软物质表现出来的对外界影响的特别敏感性。例如，天然橡胶分子的 200 个碳原子中，只要有一个与硫原子发生作用，就会使天然橡胶汁从液体变成具有弹性的固体；一滴卤水就能使一锅豆浆凝结成豆腐；一滴骨胶可以使墨汁长期稳定而不沉淀；一颗钮扣电池可以驱动液晶手表工作几年。软物质的这一由于受到外界微小的作用力而发生巨大状态变化的特点，犹如雕塑家用拇指轻压就能改变黏土的外形一般。这便是 de Gennes 将之称为软物质的来由。

胶体、液晶、聚合物、表面活性剂、泡沫、乳状液和生物大分子等，除液晶之外，传统上属于物理化学和生物化学的研究对象，近 20 年来才成为凝聚态物理关注的新领域。物理学的研究目的在于寻求这些过去分属于相互孤立的研究分支的物质的共性规律。从物理学研究的观点来看，这些物质的共性主要表现在以下三点：

(1) 介于原子和宏观之间的长度尺度对软物质的重要性。

典型的胶体颗粒的大小在微米尺度。聚合物链的分子尺度大致在数十纳米，而由两亲分子形成的自组装结构的尺度也大致如此。因此从构造理论模型的角度考虑，处理这些对象可以而且应当用粗粒化模型，而不必考虑物质在原子尺度上的每一个细节。粗粒化模型研究特别强调的是物质运动规律的普适性，例如人们不必从构成聚合物长链的单元特性出发，而是从聚合物分子的拓扑性

质——一根在空间不相交的细长柔软的曲线出发来揭示聚合物的许多特性。

(2) 涨落和布朗运动对软物质的重要性。

尽管大多数软物质分子的尺度远大于原子尺度，然而相对于发生在所有热力学系统中的涨落——布朗运动而言，它们又足够小，其相应结构的结合能和形变能一般均可与热能相比拟。因此，软物质系统处于不断的布朗运动中。溶液中的聚合物分子链不断地伸长和旋转；两亲分子形成的膜结构也并非坚硬的刚性平板，而是在布朗运动的影响下持续地弯曲伸缩。

(3) 软物质自组织或自组装结构的丰富多样性。

与布朗运动相联系的一个重要事实是大多数软物质系统必然趋向平衡态。不过软物质系统的平衡态常常不是枯燥无味的均匀态，而是由软物质系统中熵和能量的微妙平衡自发出现许多复杂结构的各种物相。这种自组装结构不仅可以出现在分子尺度，而且可以逐级发生，出现在超分子尺度(如两亲分子胶束)以及更高层次上的复杂结构。这些复杂结构的出现完全不需要外力的参与，而仅由热力学第二定律推动。

由此不难看出，物理学概念和方法的引入必然会大大推动对软物质共性和定量规律的深入探索。

软物质研究的重要性不仅表现在将凝聚态物理学的基础研究推进到更为复杂和丰富多彩的领域，而且由于各类软物质与人类日常生活和各种工业技术关系密切，具有特别重要的应用前景。出于这两方面的大力推动，近十年来软物质物理学研究已成为国际物理学界关注的蓬勃发展的热点领域，不少重要物理刊物均新辟了以软物质为题的栏目，研究论文和成果迅速增加，进展引人注目。

鉴于软物质物理学研究的重要性，为了推动我国软物质物理学研究的开展，我们曾于 2000 年 6 月在北京举办过一次为期两周

的"软物质物理暑期学校",共有来自国内、外的 100 多位科学工作者参加。两位多年从事软物质物理学研究的外国物理学家应邀在这次暑期学校作了系统讲演,一位是美国芝加哥大学物理系的 T. A. Witten 教授(扩散限制分形生长 Witten 模型的提出者),另一位是法国法兰西学院固态物理实验室的 D. Quéré 博士(著名的纤维浸润膜厚度测量实验的完成人)。此外,还有十几位从事软物质各领域研究的学者分别报告了自己的研究结果。这些工作都是当今软物质研究的前沿。

考虑到国内读者对软物质物理学学习和研究兴趣的日益增加以及缺乏基本参考书的现实,应同行们的要求,我们根据上述暑期学校的教学交流内容,邀请两位讲演人和部分专家根据自己的研究领域撰写了有关章节,编出了这本《软物质物理学导论》。全书共分三篇 26 章:第一篇 5 章为软物质物理学概论,介绍了软物质的基本特性和研究方法;第二篇 9 章论述了软物质的表面和界面物理;第三篇 12 章分别介绍了软物质物理学研究的若干领域,包括软物质的自组织、生物膜膜泡形状、胶体物理、电流变液、二维泡沫系统、生物大分子和颗粒物质等方向。由于软物质物理学涉及的学科领域非常宽,撰写一部平衡地包含各领域内容的系统的而又有深度的书籍实属难事。本书显然达不到学术专著的水平,但可作为希望学习软物质物理学的本科生和研究生的一本参考书,同时也可供有关教师备课使用。对于希望从事软物质物理学研究的科研人员,本书应能起到引导入门的作用。为了方便读者继续深入,书末给出了进一步阅读的主要参考书目录,列出了软物质各主要领域的有关专著和国外近期出版的几本软物质物理学教科书。

本书撰稿人的学科专业谱分布很宽,写作风格各不相同,讨论深度也不一致。主编在编辑过程中虽尽力统一格式,订正专业术语,但很难做到完善。同时,由于撰稿人众多,主编未能做到全书符号统一。除第一篇和第二篇各自用了统一的符号外,其他各章中力

求做到章内符号一致。此外,主编对撰写人的原稿作了一些删节、补充,对第一、二篇译文作了校正,并在书中必要处加了若干注解,以利读者阅读。尽管如此,相信书中还会存在各种错误,望读者不吝指正。

本书得以完成,我们要感谢全部撰稿人,感谢他们在撰稿中付出的大量劳动。其中要特别感谢 Witten 教授和 Quéré 博士把自己正在撰写的书稿的有关章节在原书出版之前寄给我们,翻译后用中文出版[①],我们在第一篇和第二篇首页分别表达了对他们和文稿翻译者的谢忱。除在本序言后列出全部撰稿人名单外,我们还在第三篇每章首页的注解栏中注明该章撰稿人(包括译稿人)姓名,以感谢他们无私的贡献。

本书的第一篇以英文文稿交稿,第二篇以法文文稿交稿。第三篇中也有两章以英文交稿。为了让广大读者尽快读到第一本用中文出版的软物质物理学著作,我们在文稿翻译上得到了几位老朋友的大力帮助,特别是辽宁大学物理系李毓成教授对法文文稿的及时翻译。没有他们的帮助,这本书的出版肯定会大为推迟,对此我们心存感激。

北京大学出版社将本书列入《北京大学物理学丛书》,我们深感荣幸。40 多年前我们在北京大学物理系开始学习物理,现在母校的出版社又把我们主编的这本书提供给对物理有兴趣的读者,但愿它能对我国软物质物理学的教学和科研工作起到积极的

---

① Witten 交给我们的书稿取自他和 Pincus 当时正在撰写的 Introduction to Structured Fluids. Quéré 撰写的部分来源于他与 de Gennes 和 Brochard-Wyart 合写的一本法文专著中他所承担的部分。这两本书 2004 年刚刚出版,前者为 Witten T A, Pincus P A. Structured Fluids-Polymers, Colloids and Surfactants. New York: Oxford University Press, 2004; 后者为 de Gennes P G. Brochard-Wyart F. Quéré D. Capillarity and Wetting Phenomena-Drops, Bubbles, Pearls, Waves. New York: Springer-Verlag, 2004. 我们深为我国读者能在原著出版之后很快读到它们的中文内容而喜悦。

作用。

北京大学出版社的周月梅和孙琰两位编辑为本书的出版付出了不懈努力。她们在协助我们出版本书的过程中表现出的专业精神和罕见耐心令人感动，谨此感谢。

陆坤权　刘寄星

2004年5月于北京中关村



撰稿人名单

(以所撰章节出现先后为序)

T. A. Witten	Department of Physics, The University of Chicago, Illinois 60637, USA
D. Quéré	Collège de France, F-75005 Paris, France
马余强	南京大学物理系(江苏南京,210093)
邹宪武	武汉大学物理系(湖北武汉,430072)
刘寄星	中国科学院理论物理研究所(北京,100080)
欧阳钟灿	中国科学院理论物理研究所(北京,100080)
马红孺	上海交通大学理论物理研究所(上海,200030)
张海燕	上海交通大学理论物理研究所(上海,200030)
顾国庆	华东师范大学物理系(上海,200062)
童彭尔	香港科技大学物理系(香港九龙清水湾)
叶　曦	上海交通大学物理系(上海,200030)
周鲁卫	复旦大学物理系(上海,200433)
余建华	香港中文大学物理系(香港九龙九龙塘)
谭永炎	香港科技大学物理系(香港九龙清水湾)
王　炜	南京大学物理系(江苏南京,210093)
周海军	中国科学院理论物理研究所(北京,100080)
张　阳	中国科学院理论物理研究所(北京,100080)
陆坤权	中国科学院物理研究所(北京,100080)

译稿人名单

第一篇

顾国庆(华东师范大学理论物理研究所,上海,200062)

许伯铭(香港中文大学物理系,香港九龙九龙塘)

田德诚(武汉大学物理系,湖北武汉,430072)

第二篇

李毓成(辽宁大学物理系,辽宁沈阳,110036)

目　　录

第一篇　软物质物理学概论

——结构、性质与方法

第二篇　软物质的表面与界面物理

——液滴、气泡和液珠

第三篇　软物质物理学的若干研究领域

——自组织、膜、胶体、电流变液、生物大分子及其他

第一篇

软物质物理学概论

——结构、性质与方法

本篇5章全部由美国芝加哥大学物理系 T. A. Witten 教授撰稿，其中后3章主要内容取自撰稿人与其合作者 P. A. Pincus 博士当时正在撰写的一本专著 Introduction to Structured Fluids，该专著现已由牛津大学出版社出版. 感谢牛津大学出版社授权我们用中文翻译出版该书与本部分内容有关的章节. 本篇5章文字由华东师范大学理论物理研究所顾国庆教授、香港中文大学物理系许伯铭教授和武汉大学田德诚教授翻译.

前　言

本篇中我们将讨论软物质的若干相互有联系的层面，领会这些内容有助于一般地理解软物质物理的概念和规律．本篇共分五章，第1,2两章的主要内容取自我近年来就软物质物理发表的两篇综述文章[①]，第3,4,5章则是我和我的同事 Pincus 博士正在撰写的一本书[②]的初稿中的三章．由于这本书尚未最后交付出版，正式出版时这几章的内容可能还会有所改动．在这3章的正文中插入了一些问题供读者思考．提出的问题前面都加了标题，用了与正文不同大小的字体，并以横线与正文隔开．读者如果不想思考这些问题，完全可以跳过问题直接阅读正文．我想把这些问题留给那些希望思考并研究它们的人．下面简单介绍一下本篇第1～5章的主题．

作为本篇的引言，第1章概述了软物质与普通物质的区别．简要地描述了软物质表现出来的各种物质新行为．

液体中存在分形结构是软物质许多奇特行为的起因，一般聚合物就是最常见的例子．在以“溶液中的分形（几何）”为标题的第2章中，讨论了分形如何影响溶液基本性质这一问题．结果表明只需借助几何结构和统计属性即可理解很多这类性质，而与力能学(energetics)量无明显关系．

为了理解分形结构怎样产生及其如何受外力干扰，必须突破单纯的几何描述．题为“几率与功”的第3章总结了热力学系统的

---

① Witten T A. Rev. Mod. Phys., 1999, 71: S367—S373; Witten T A. Rev. Mod. Phys., 1998, 70: 1531—1544.

② 该书已出版，即 Witten T A, Pincus P A. Structured Fluids: Polymers, Colloids, Surfactants. New York: Oxford University Press, 2004. ——编者注

随机性与系统对外力所做的功之间的联系，描述了介质涨落如何引起浸入介质中的两个物体间相互作用.

在前面各章中提到分形时都假定这些分形结构已经存在. 第4章“分形结构的起源”专门研究分形结构如何产生并探讨其定量属性. 本章内容取自前面已经提过的那本书和综述文章的第二篇.

分形结构是稀疏的：许多此类结构可以相互穿插并占据同一空间区域. 在第5章“相互穿插结构”中，以柔软的线状聚合物为例，探讨了由于穿插所引发的物体的各种独特属性.

在最后所加的一个简短的结语中，概要地列举了未能在本篇中讨论的有关软物质的其他一些重要论题，这些论题主要是上面讨论过的可变形的分形结构所导致的若干新现象. 希望读者通过阅读本书的其他章节和有关参考文献获得关于这些论题的知识.



第 1 章　软物质的启迪①[1]

20 世纪以来，物理学家对于世界的思索在加深和扩展人类对世界认识上所起的作用是史所罕见的. 相对论表明了质量和能量之间的惊人统一性，证明了时间和空间之间的深刻联系. 量子力学则揭示出运动必须具有时间和空间周期性，正是运动的此一特性支配着那些完美、精确并有巨大应用价值的大量现象，尽管这些现象从人们日常经验来看是完全不可思议的. 也许这就是为何把 20 世纪叫做“物理学世纪”的原因.

相对论和量子力学所导出的结论虽然在 20 世纪物理学中占有统治地位，但就物理学整体而言，这些结论仍不过是物理学知识总体中的一些特例. 在这些特例发展的同时，也出现了另外一些从全新角度观察问题的见解. 这种新见解之一便是许多凝聚态系统中出现的尺度放大对称性②，支配物质进行连续相变时行为的正是这一对称性. 这种尺度放大对称性的出现与相对论、量子性或构成物质终极组成的其他性质统统无关. 导致这一新领域出现的原因恰恰是我们平日常见的普通力和随机涨落的作用.

我们这里讨论的对象——软物质就是一个这样的领域. 软物质处于流体和理想固体这两个极端之间的中间地带. 简单流体中

---

① Witten T A. Rev. Mod. Phys., 1999, 71, S367—S373；重印于 Benjamin Bederson. ed. More Things in Heaven and Earth: A Celebration of Physics at the Millennium. New York: Springer-Verlag, 1999; http://mrsec.uchicago.edu/～tten/Bederson.pdf.

② 原文 dilation symmetry 亦译做扩展对称性. 这种对称性又称做自相似对称性. 它指的是：对一类具有无穷嵌套的几何对象，适当地取出其一部分，并加以放大，观察者看到的结果与整体对象完全相同. 具有扩展对称性的对象在标度变换下是不变的. ——编者注

活泼的分子可以自由地变换位置，因此它们的新位置和老位置可以相互转换. 与之相反，理想固体的分子的位置是固定的，不能像简单流体中的分子那样相互转换. 软凝聚态物质则是由大分子团组成且分子团内的基元分子失去置换自由度的流体. 例如，在软物质中数千个小分子可以紧密地结合在一起形成刚性棒或柔性链. 由于连接在一起的分子形成的分子团都很大，结果就突现了软物质的新行为. 支配流体态的热涨落和固态中严格约束特征的共存，是这种新行为突现的原因.

最为常见的软物质结构是高聚物，即碳氢化合物分子，其中许多重复的子单元连接起来形成柔软的链. 胶体(colloid)、乳状液(emulsion)和泡沫分别是含有致密颗粒、液滴或气泡的流体，每个结构单元的尺度大得足以构成独特的物相，但又小到使热涨落对其性质起重要作用. 表面活性剂是含有两个强不相溶部分的小分子，即两亲分子(amphiphilic molecule). 处于水这样的液体中的表面活性剂分子，有一头很难溶于水. 在水溶液中难溶的那头会自发地聚集起来形成球、柔软的棒、双层(bilayer)或更复杂的结构，这些结构可生长成任意尺寸. 若在溶液中注入油这样的第二种液体，则会形成更多千变万化的形状. 此时表面活性剂聚集体可将油包纳起来. 由两种不相溶的液体加表面活性剂形成的平衡分散态液体，称做微乳液(microemulsion).

软凝聚态物质的领域现已形成了许多分领域[2]. 我们后面在评述这些分领域时，会特别强调那些给我们提供理解物质行为的定性新概念. 自组织(self-organization)是本领域的一个中心主题. 自组织即自发产生的规则结构，在对多原子组分的约束的基础上，这些结构对于系统空间排布具有更强的约束. 下面我们将对新类型的周期结构以及具有尺度放大对称性的分形结构展开讨论. 当然，自组织只是软凝聚态物质新行为的一部分，另一部分涉及新型的有规运动. 软物质能以前所未见的方式运动，从而赋予流体前所未见的流动性质.

软物质的这些独特行为对其他学科领域有潜在的影响,例如电子结构和光学激发、化学输运和化学反应以及生命有机体等领域.在本章的最后,我们将会举例说明这些潜在的影响.

1.1 原　　理

一只手拿一块果冻[3],一只手拿一块冰.只要捏一下,软凝聚态物质和普通物质之间的差异就会立刻显现.冰的坚硬性和强度起因于它的分子组成.冰分子是一个紧挨着一个堆积起来的,因此当手指挤压冰时就会把堆积在一起的分子相互压入各自内部而产生有效分子激发,激发一个分子大约需要 1 eV 数量级的能量.只要把冰块压缩千分之几就能达到分子的结合能,所以冰比较容易出现脆性破裂.与之相反,果冻却具有较大的弹性,尽管它比冰柔软得多,但即使将其挤压成原来大小的一半也不会有明显的破损.

果冻的弹性来源于它的弱连接性,它的原子不是堆积在一起的.果冻的大部分以液态水的形式存在,受挤压的果冻的恢复能力来源于其中细长的、随机缠结的明胶(gelatin)聚合物.明胶聚合物分散在水中,水冷却的时候,这些聚合体互相缠结形成网络.挤压果冻块使网络变形,也牵扯了明胶分子的端点.由于明胶分子是扭曲的,每个分子都易于伸长,就像弹簧或一团松散的电缆那样容易拉伸.果冻中的分子键可以旋转,也能伸长,压缩时几乎不产生像冰那种分子变形.明胶分子的另一特点是其密度低,有充分的余地可以让聚合物线团变形,而不会像冰中的分子那样挤来挤去.表面活性剂溶液的棒状和片状结构,聚集的胶体粒子以及乳状液液滴界面都具有同样的低密度.软物质的“软”正是来自于其弱连接性和低密度.

为了解释果冻的易变形性还需要提到果冻的第二个特点.果冻中的明胶分子没有被冻结在一个位形上,而是不停地从一个随机位形涨落到另一个随机位形.这样得到的无规行走形状具有最

可几的分子长度和最可几的分子首-末端距.如果外加的挤压扭曲了这一距离,必然使之处于几率较小的位形.这样变形就减小了分子的熵,因此需要做功.这个功是明胶分子中张力的来源.任意抽打一串乒乓球,疏松的球网也会表现出同样的张力.这个功比普通固体中每原子 1 eV 的数量级要小得多.其大小约为明胶分子交连片段的热能 k_BT(k_B 为玻尔兹曼(Boltzmann)常量)的数量级,在室温下此一热能量大约只有(1/40) eV,而且果冻中交连片段的数目远远小于固体中的原子数目.

1.2　自　组　织

软物质最突出的性质是它的自组织能力,即在远大于软物质组元的空间区域内产生相干序.最为熟知的一类序就是旋转对称性或平移对称性的破缺,形成空间取向或周期态.软物质与普通物质一样拥有为数众多的对称破缺态,例如各种液晶[4].除此之外,软物质还揭示了另一种牵涉到其他对称性——空间扩展对称性的自组织形式.

1.2.1　扩展序

如果把明胶分子这种柔软的聚合物放进溶液,长链分子的每一片段都会相对于它的前一片段向随机的方向扩展出去,从而分子具有无规行走的形式.这本身是一种原始的组织形式.虽然无规行走步与步之间的关联是无结构的,但步幅在空间上的分布却并非如此.在长链分子任一片段附近步密度都不均匀,而是以与距离成反比的方式减小.无规行走的步密度依赖于长度标度这一事实反映了一种空间序.这是一种与旋转或平移无关而与尺度扩展有关的序.所谓扩展实际上是一种放大坐标系的变换.把无结构的均匀材料放大,只要放大率不至于高到使人看见材料的分子组分,则放大前后看上去是一样的.

把很长的无规行走中的一段放大，看上去也和原来不放大时一样. 用不同的两个放大率观察一组位形，只要这两个放大率不是太大或太小，二者是难以区分的. 扩展对称性可定量地由无规行走步密度随距离的减小来表征，在 d 维空间，步密度以距离的 $2-d$ 次幂下降. 就像线动量表征平移对称性、角动量表征旋转对称性一样，$2-d$ 此一标度指数(以及与之相联系的其他指数)表征了扩展对称性.

在最近的 30 多年中，扩展对称性作为软物质自组织的一个有效形式浮现了出来. 这一时期出现了理解这一对称性、以数学语言描述这一对称性乃至预测定义这一对称性的幂定律的各种方法. 这一时期还获得了大量新的实验发现，把扩展对称现象的范围扩展到令人惊愕的程度. 扩展对称性丰富内涵的第一个证据是发现实际溶液中聚合物的尺度与无规行走推测的值不相一致，无规行走给出的值过小. 人们的经验是，聚合物的尺度以其长度的 0.6 次幂的方式扩展，而不是像无规行走预言的那样以 0.5 次幂的方式扩展. 聚合物的伸展看起来像是它的子单元与溶剂相互吸引，实际上是聚合物分子的子单元间在互相排斥. 从 20 世纪 50 年代起，就有人提出各式各样解释溶胀数据的方法[5]，但是直到 1971 年[6]人们才真正领悟了溶胀的意义. 溶剂效应不仅产生整体的溶胀，而且在所有的尺度上都有扩展. 这就破坏了无规行走的扩展对称性，而代之以由一组新的标度指数来表征的新的扩展对称性.

要理解对称性的这一改变，需要把我们对于多体系统的描述作重大的调整. 与无规行走的情况不同的是，不存在对这些标度指数的简单解释. 在无规行走模型中，-1 次幂定律①直接来源于描述无规行走的扩散方程的两个空间导数. 在实际系统中既然整数幂改变为分数幂，那么扩散方程中的二阶导数是否也要改变为分数导

① 此处指由简单无规行走模型算出的聚合物平均单体密度 n 与聚合物尺度 R 间的标度关系，即 $n\approx R^{-1}$. ——编者注

数呢？这里显然需要对数学的描述作一个大的推广. 1971 年, de Gennes 意识到, 对于自排斥聚合物要作的推广和描述连续相变(如临界乳光液体和处于居里温度的磁体)所需的推广完全相同. 他看出 0.6 次幂实质上是个临界指数. 与此同时, 威耳逊(Wilson)证明了所有这些系统所需要的数学语言就是场的重正化理论[7].

1.2.2 分子内的自组织

有些形式的自组织出现在单个多原子组分的层次上, 例如聚合物分子. 其他的自组织形式则是涉及包含大量多原子组分的集体现象. 下面我们来讨论单个分子内的自组织现象.

上面列举过的经典的例子显示了软物质产生自组织结构的能力. 自组织的形式之多, 令人叹为观止. 有些自组织形式出现在单个分子内, 如脱氧核糖核酸(deoxyribonucleic acid, 简称 DNA)分子, 它能承受扭转和弯曲. 如果将这种分子的首尾两个端点连接起来形成圈, 分子首选的形状是圆形. 但是, 如果圈本身是扭曲的, 那么它首选的形状就不再是平面形状. 此时分子绕着自身扭转, 采取被称为超线团(super-coil)的形状[8]. 对分子中某一点上的机械扭转, 会使分子的形态发生整体的改变. 看来生物体很会利用这一现象, 在细胞复制和基因表示过程中通过缠绕或展开 DNA 等方法操控 DNA①.

更微妙的单分子自组织出现在"分子"处于二维膜(membrane)的形式(如石墨氧化物[9]、红血球细胞膜[10]、纸张等)时. 这些膜能抗拒弯曲和伸展. 如果把它们限制在很小的空间内, 它们便会形成人们熟悉而又有些神秘的折皱态[11,12]. 或者它们会变得足够柔软, 使得热涨落能在局域范围内将其强烈弯曲. 就像前面讨论过的聚合物的情况那样, 这些热涨落很可能使膜处于一个强扭曲态. 值得注意的是出现了相反的情况, 即膜的局域起皱会导致其整体平展. 出

① 本书第 25 章对此有专门论述. ——编者注

现这一令人奇怪的相反过程的原因是膜的二维连通性. 这种膜在某一方向虽易于弯曲,但它不可能同时在两个方向弯曲(产生高斯曲率)而不作伸展. 在一个方向上折皱纸张,会使它在与之垂直的方向上变硬. 膜对伸展的抵抗就这样减弱了膜的弯曲.

有两种可能性供膜选择. 一种可能性是它可以破坏方向对称性,在一个方向上扭曲,而在与之垂直的方向上保持平直. 根据最近的计算[13,14],不大的局域弯曲各向异性即可改变平衡状态. 另一个可能性是,通过适度弯曲来避免过度的伸展,维持膜的各向同性. 这意味着在大尺度上逐步展平. 局域弯曲意味着膜有一个有效厚度,就像包装纸箱的皱板壁. 有效厚度使膜变硬,也限制了它在更大的尺度上出现相似的折皱. 结果在越来越大的尺度上测量时,弯曲硬度和伸展硬度二者均在不断地变化. 根据最近的模拟,弯曲模量大致以线尺度的 0.6 次幂的方式增加,而伸展模量则以 −0.5 次幂的方式减小[15]. 这一依赖关系与解析计算结果[16]和实验结果[9]都是一致的. 标度关系的这一精巧形式是弹性和热涨落相互影响的一个惊人后果.

1.2.3 源于熵相互作用的自组织

链状分子和分子片状聚集体的热涨落引起流体组分整体的自组织效应. 这些涨落所产生的最为引人注目的空间组织形式之一出现在熔融聚合物流体中. 不混熔聚合物的两类链(A 类链和 B 类链),可通过末端连接形成"二嵌段共聚物"(diblock copolymer). 在共聚物流体中,A 类分子必须和 B 类分子相分离. 但是由于 A 类链和 B 类链是连在一起的,相分离就很难正常进行. 其结果是出现微观相分离①,形成分别含 A 类链和 B 类链的小区域——畴. 但是这些畴的尺寸受到限制,因为 A-B 的结合部必须在畴的边界上且从边界出来的各条链必须处于各自的畴的内

① 本书第 15 章对软物质的复相分离有专门讨论. ——编者注

部. 畴尺寸的增加使得 A 和 B 区域间的界面面积减小,从而减少了所花费的能量,这和任何相分离流体中发生的情况一样. 但是畴尺寸的增大将最终迫使分子链伸长,从而又降低了它们的熵.

这样,畴必须在上述两个相反的趋势之间寻求最为有利的平衡. 畴一般具有数百 k_BT 的界面能量,这促成系统达到能量有利的最佳畴结构. 其结果是产生一个高度周期性的图斑,图斑形状则依赖于所使用的 A 类链和 B 类链的相对长度比. 图 1.1 给出的复杂的双连续结构就是此种自组织效应的一个例子. 既然畴的能量只依赖于链的无规行走性质和界面能,使用纯粹数值的方法应该能够精确预测这些结构[19,20,21]. 具有不同镶嵌序列和各种不同程度的弹性熵的共聚物所产生的图斑的种类正在急剧地增加[22]. 这种微畴形成方式提供了一种在空间上排布材料的新手段,此种手段的威力才刚开始被发掘.

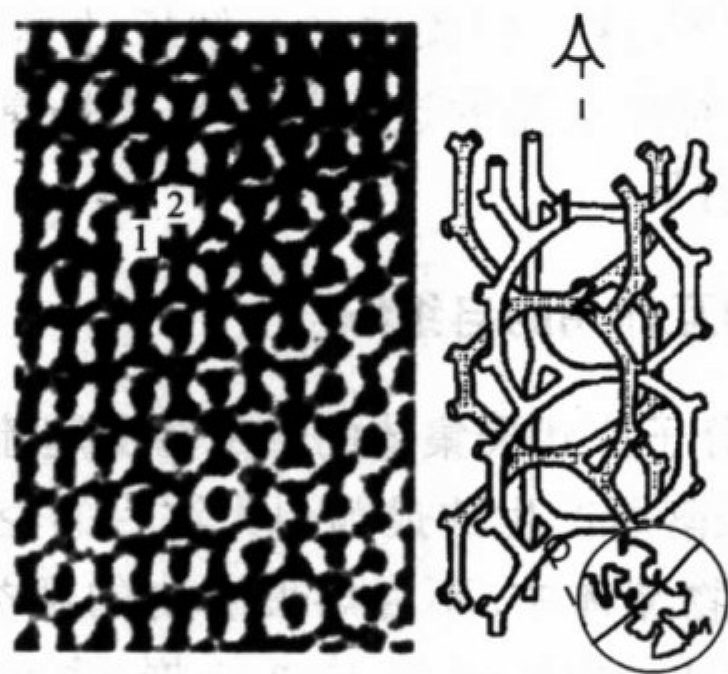


图 1.1 双连续共聚物微畴结构的透射电子显微图

左图是由文献[17]复制的. 重复距离约为 100 nm. 黑色部分为组分中占少数的那类分子形成的两个相互分离的畴,分别标记为畴 1 和畴 2. 右面的示意图取自文献[18],是根据显微图和 X 射线衍射研究推测出来的三维结构. 图上虚线表示显微图的视线. 为了使图像更为清楚,两个微畴的厚度都被缩小了. 我们用不同的灰度来区分畴 1 和畴 2. 底部放大的图给出畴中各个聚合物的指向.

在说明聚合物熵如何产生空间结构方面,上面提到的共聚物只是一个例子. 枝接到胶体粒子上的聚合物产生的力大得足以使

胶体粒子分离，在溶液内形成周期序[23]. 聚合物也能产生很强的力以分离宏观表面[24]或表面活性剂双层[25].

通过熵相互作用，二维结构也能产生序. 最简单的例子就是把类脂表面活性剂(lipid surfactant)溶解在油中时，这些表面活性剂自发地形成双层(bilayer)，其亲油的尾巴指向双层之外而将亲水头保护起来. 这些双层不是弹性膜，它们没有剪切模量. 因此热涨落很容易就能使双层波动起伏，增加双层的熵. 假如设法把双层限制在具有固定宽度的缝内，双层的熵就会下降，并产生反比于双层厚度三次方的排斥力[26]. 同样的排斥力也作用于双层及其近邻. 双层的这种排斥作用最终导致在油内诸双层中形成长程的近晶相序，即使表面活性剂在流体中占有的很小分量亦是如此. 聚合物的任何新特性都将导致丰富的、新的强选择性结构的出现. 处于油中的聚合物、枝接于双层的聚合物或跨接于双层之间的聚合物都会产生这样的一些新结构.

引进带电的分子或分子集团又会出现熵相互作用的新形式. 正是熵使带异号电荷的离子对在流体中分离. 引入大离子会增强结构的生成能力. 所谓大离子指的是带有许多离解电荷的胶体、聚合物或表面活性剂界面. 典型的带电胶体所带的电荷数为数百. 在液体中分离的离子对的静电能大致是熵自由能 k_BT 和分离开的离子数的乘积. 这一能量的大小是热能 k_BT 的数百倍. 可以预料大离子间具有很大的相互作用能. 因而毫不奇怪，即使这些大离子被大量的溶剂隔开也有极强的晶体序. 这种序容易被流动所破坏，但立即就能自我修复. 带电的类脂双层也表现出类似的相互作用. 这种相互作用增强双层间的排斥力，因而也增强双层的近晶相(层状相)序(smectic order). 尽管人们都预料带同类电荷的大离子间的相互作用应当是排斥作用，但是越来越多的证据表明[27,28]，它们之间也可以出现显著的吸引相互作用. 当前，人们对这种吸引相互作用的理解还未达成共识. 但是这一谜团也表明，大离子间的相互作用除去明显的库仑(Coulomb)排斥外，还有更多不清楚的问

题需要研究和探索.

当大离子是具有内部熵的聚合物时,它们和与其异号的离子的熵相互影响会大幅度地拉长聚合物线团.这不仅导致带电聚合物溶液中出现强短程序,也引起目前远未被理解的反常流动性质[29].带相反电荷的大离子,如聚合物和胶体球,它们之间的相互作用很可能产生新形式的自组织结构.因为这些结构涉及的能量较大,这些自组织行为应该是某种强效应[30].

1.2.4　动理学①驱动的自组织

以上讨论的自组织结构都还处于平衡态统计力学的范围内.在不可逆的动理学的过程中还会出现一些更难以预料的结构.突出的例子是胶体聚集体的奇特结构.胶体粒子的相互作用能随其尺度的增加而加强.于是比溶剂分子大得多的粒子间相互作用强度可以比热能 k_BT 大许多倍.由于这里基本能量标度较大,对液体组分作不大的改变就可能使胶体粒子相互作用能从相斥变为强烈地相互吸引.于是胶体粒子不但不形成稳定的分散体,反而不可逆地絮凝(flocculate)起来.可以很容易地把这种吸引增强到使两个粒子一接触就粘在一起,而不允许一个粒子在另一个粒子的表面上移动.

通过粒子聚集形成小团簇,小团簇聚集成逐渐增大的大团簇的方式,最后形成不规则的形状[31,32].每对相互碰撞的团簇都被冻结在它们碰撞时的那个位形上.每一次碰撞都导致团簇质量与总组分质量之比的增加.每次碰撞也使团簇半径以一定的因子增长,但半径增长因子与质量增长因子之间并没有固定的关系.最后的结果是团簇半径与团簇质量之间形成一个分数幂次关系.同一

---

① 此处和本书其他章节中,我们均按中国物理学会物理名词工作委员会2002年元月审定的《英汉物理学词汇》(北京大学出版社,2002),将“kinetics”译做动理学.——编者注

幂指数规律自然也支配大团簇中的每个子团簇以及子团簇中的次子团簇，等等.因此胶体团簇在一系列长度标度上都有同样的结构，使胶体团簇具备了扩展对称性.像聚合物一样，在任意一个粒子附近，这些团簇都有一个平均密度，并以幂次随距离减小.总平均密度随质量以幂次下降.它们也是类似聚合物的"分形体"[33].

这些胶体聚集体的主要几何、弹性和流体动力学性质，目前都已得到很好的刻画，而且还证明了这些性质在很大程度上与材料和外加条件无关[34].这些聚集体是软物质研究中涌现出来的一类有特色的物质组织形态.

1.2.5 流

流(flow)的动理学效应对于结构流体(structured fluid)的结构重组有重要作用.相对滑动的两个表面间的常规剪切流可使胶体分散体排列成近晶相层[35]、拉伸聚合物[36]以及诱导熔化或诱导有序化[37].除了这些效应之外，流还能产生起源至今不明的不同的新结构.一个突出的例子是，近晶序的双层溶液在适当强度的剪切流作用下，层状体(lamellae)会重组，形成紧密的洋葱状结构的规则阵列[38].每个洋葱状结构含有几十个同心双层膜泡(vesicle).改变流的剪切率可以改变层的大小和数量，即使在洋葱状结构业已形成之后改变剪切率亦是如此.而且在剪切流中止之后，即使添加溶剂，洋葱状结构仍能稳定地存在几个月.理解剪切流如何诱发近晶相态和各种洋葱状形态之间的相变机理对我们仍是一个大挑战.

把悬浮体(suspension)粒子溶液[39]或 DNA 溶液[40]置于振荡电场中时，出现另一个挑战性的流动效应.具有适当振幅和频率的交变电场会导致由许多环流分子组成的岛屿，并使这些岛屿形成鲱鱼骨状的排列(图 1.2).以上所述仅仅是众多与膜泡、表面以及流体界面有关的不稳定且引起图斑形成的流的两个例子[41,42].鉴于动理学效应竟然能够产生如此奇妙和不可思议的组织形态，我们可期待此一效应带来更多令人惊奇的行为.

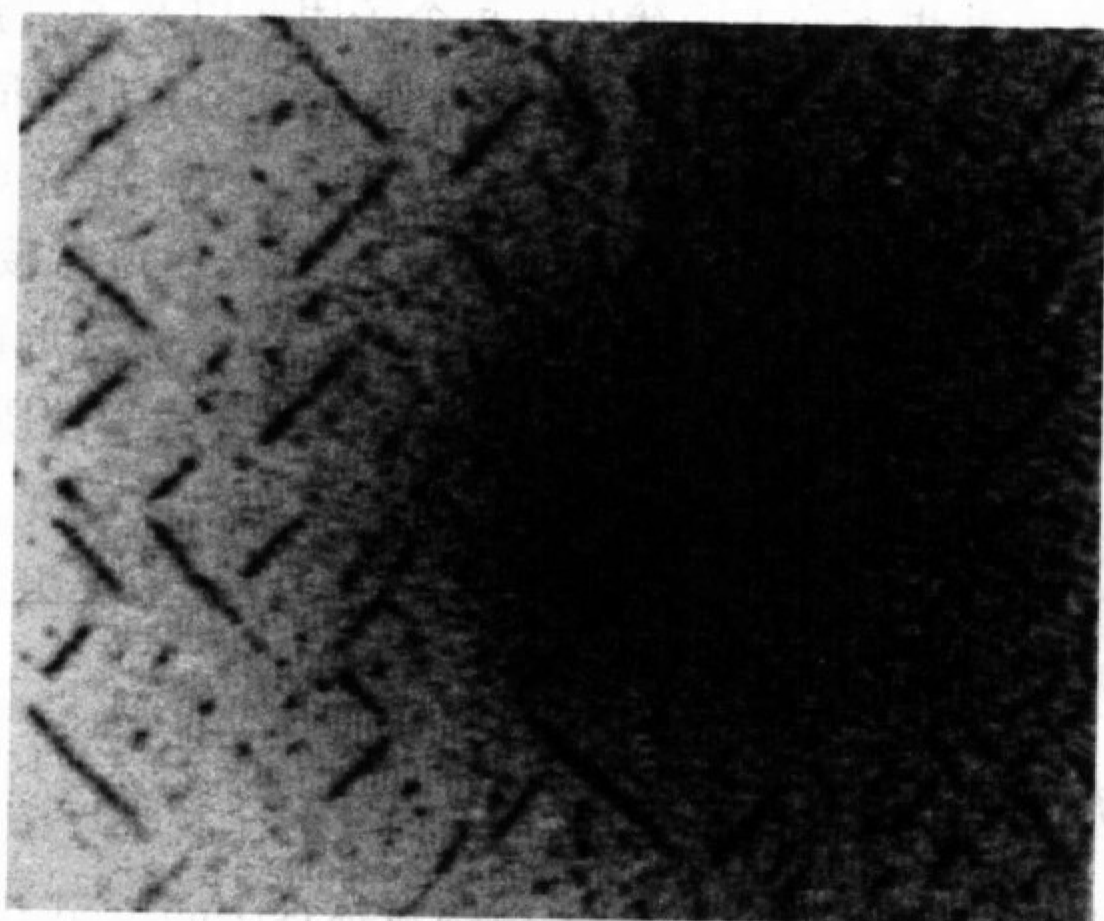


图 1.2 振荡电场在 DNA 溶液中产生的沉积图斑

此图由文献[40]复制. 水平方向的电场强度振幅为 300 V/cm, 频率为 2 Hz, 电场施加作用 2 min. 样品为深 10 μm 的水平板. 黑色条纹是 DNA 的浓缩区域, 宽度约 10 μm.

1.3 流 变 学

1.3.1 软物质流变学的特点

上一节阐述了流如何对软物质结构产生强烈影响. 反过来, 软物质结构对于流所产生的效应也同样引人注目. 在软物质中固体与液体之间的明显区别被模糊了. 我们可以用黏性来表征简单流体, 黏性是简单流体应力与应变之间的比例系数. 我们用模量来刻画普通固体的力学, 模量是固体应力与应变之间的比例系数. 然而在果冻这样的软物质中, 我们必须使用的模量依赖于应变的幅度和频率. 模量还常常依赖于应变的历史, 因为应变过程可能重组并改变样品的内部结构.

对于果冻, 根据其聚合物子单元的已知性质及其与溶剂的流

体力学相互作用,容易推测其流变学性质.然而在其他聚合物流体(包括像蠕虫状胶束(wormlike micelles)形成的液体)中,分子的相互缠结强烈地抑制着流动.要理解这种液体中的流动,必须从根本上理解可导致缠结解除的分子运动.20 世纪 70 年代,de Gennes,Edwards 和 Doi 给出了深刻理解此问题的理论[43].该理论假定,解除缠结的重要运动方式是每个分子沿其自身廓线的布朗运动,即称做"蛇行"(reptation)的运动."蛇行"假设现已发展成为解缠结流变学的一个有力和成功的动理学理论,亦即成为实验和其他理论都要与之相比较的"标准模型".就聚合物流动现象而言,解缠结这一曾经显得晦涩的提法,现已达到概念清晰并使人们能应用它自信地作出预测的程度.

软物质流变学的许多其他方面仍然使我们迷惑不解.最为令人困惑的是湍流减阻现象.液体中只要带有少许大聚合物,就可以显著地改变其流过管道的方式.在湍流状态,添加百万分之几的聚合物就可以使流动阻力差不多下降一半.聚合物似乎能阻止湍流状态时管壁附近出现的大耗散.聚合物好像是通过发生"线团-伸展相变"对流动产生影响的,在这一相变中,拉伸流把链从扭曲的无规行走拉伸为几乎完全伸展的状态.对于湍流减阻现象,我们现在除了这些基本了解外,就再没有更多的认识了.

当一些大颗粒悬浮在流动的液体中时,会出现一个更为基本的现象.很容易使液体的流速快到使其中悬浮颗粒的对流运动完全超过其扩散的布朗运动,同样也能使液体流速慢到可以完全忽略引起湍流的惯性效应的程度.然而在显微镜中观察这些悬浮颗粒的时候,它们的运动虽然缓慢,却与湍流极为相像[45].观察表明,液体中的悬浮颗粒运动并非相干运动,这些悬浮颗粒在流动中相互碰撞、打转,并且以极不相同的流速运动.造成此一现象的基本原因是流体动力学相互作用.一个悬浮颗粒附近的流因为此一颗粒的存在而受到扰动,从而又引起了另外一个悬浮颗粒运动的变化.这种混沌流看上去好像是和湍流一样的基本运动,不过概念

上较为简单.然而目前我们对于此一运动形式的理解比我们对于湍流的认识(尽管我们对湍流的认识也很粗浅)还要原始,现在既提不出一个类似雷诺(Reynolds)数的量纲一量①来度量相干运动到混沌运动的过渡,也提不出一个描述这种运动的令人信服的渐近标度假设.

1.3.2 软玻璃

像蛋黄酱这样的稠乳状液中会出现另一些奇异的流动现象.蛋黄酱之所以能维持其形状,是因为它的许多微米尺度的油滴堆聚在一起,油滴之间只有少量的水.任何外部的变形都会引起油滴形变,因此增加了它们的界面面积.界面面积的增加必须以付出能量为代价,于是就产生了抗变形的张力.液体微滴的集合就这样变成了无序弹性固体——玻璃.

在足够强的应力作用之下,乳状液和泡沫会流动.但这种流动不同于由硬原子组成的普通固体的屈服行为.在固体中,应变集中于断裂裂缝或塑性流动区.与之不同,在典型的乳状液中应力是通过离散的、局域的屈服行为而弛豫的[46].每个屈服行为都涉及大量微滴(droplet).屈服行为似乎并不局限于某些位置,而是在整体中发生.因此很可能是发生在每一点上的屈服效应都会使其附近的微滴充分移动,足够长的时间后所有区域就变得没有差异了.此类材料的总应力表现出似乎依赖于作用频率和应变率的特性;通常这一依赖关系与某种幂定律相像[47].除了在体积分数和微滴大小的分布上有所区别外,所有简单乳状液的基本性质都是一样的.因此,在它们的屈服行为与常见固体的屈服行为有何区别和其表现出的幂指数响应是如何产生的这两个问题上,应该有可能得出统一的认识.目前人们正对这些问题加紧探索[48,49].

---

① 此处和本书其他章节中,按国家标准,一律将"无量纲量"一词规范为"量纲一量".——编者注

1.4 联系其他领域的桥梁

1.4.1 电子凝聚态物质

从以上各节，我们已经看到了一些非常简单的系统所发生的极为丰富的行为. 因而，自然会想到使用软物质现象理解并操控其他领域的现象. 电子运动领域是最好的例子. 近几十年来在调控电子的运动和排布上所取得的进步，很大程度上取决于在金属和绝缘体之间以及在各种半导体之间制造界面的能力. 软物质的自组织能力提供了形成这种界面的一种自然的途径. 例如，很容易将前面讨论过的共聚物加以设计，做成人们所需形状和尺寸的畴. 既然畴是由聚合物的某些性质决定的，人们就能方便地挑选具有所需电子性质的各种类型的聚合物来制造这些畴. 目前正在发展用来研究磁非公度效应的结构[50].

在金属或半导体表面形成的有结构的"自组装(self-assembly)表面活性剂单层"，又为控制电子提供了一种潜在的新途径. 表面活性剂的带电头能在基底上产生一个可控的电子耗尽层(electron depletion layer). 这一系统可用做场效应晶体管[51]，其导电性质可由对溶剂和流效应反应灵敏的单层的状态来控制.

1.4.2 化学

软物质的结构也使得我们能操控化学反应. 通常用分子尺寸的孔作为有机反应的场所，目的是按照实际所需的大小和形状，有选择地限制反应物和反应生成物的输运. 迄今为止，一直使用的多孔材料是黏土状的沸石. 然而沸石孔结构的范围受其成键位形的限制. 最近已经证明，可以用表面活性剂——水混合物的微畴结构来制造不参与化学反应及矿化的多孔结构. 于是软物质微畴就被"转换"成了硬矿石一样的形态[52].

在材料科学领域,长期以来一直使用胶体结构来制造材料.聚合物加胶体聚集体的复合材料被用于制作坚韧的橡胶混合物[53].同样,由颗粒矿物制成原料,原料经热处理后制成坚韧、可精确成形的陶瓷器件.软物质中涌现的知识必然会增加我们对于这些坚固材料的控制和了解.

1.4.3 生物学

活细胞中充满了聚合物链、类脂胶束、大离子以及自组装起来的棒状和管状结构.然而,具有这些形状的物体的奇特行为是否对于了解生命的机制具有本质性的意义,至今还不太清楚.从一方面看,微相分离、熵相互作用和膜张力的传播这些物理效应或许是关键的.在解释蛋白质折叠(folding)、细胞中有序集合体的形成以及细胞中高度有组织的迁移现象等重要过程方面,这些物理效应都是有吸引力的候选者.但另一方面,以酶为例,也可以把这些重要的过程设想为只是相关的一系列催化作用下的分子反应.然而无论是哪种情况,了解这些物理过程如何影响细胞肯定是大有益处的.

小 结

物理学可以看做是由概念组成的空间.把这些概念组合起来,我们可以理解很广泛的一大批现象.但是也有些现象不能以这种方式去理解,它们超出了原有概念的范围.假如这些不可被解释的现象既简单又广泛,那么它们就会把我们原有的概念空间向新的维度扩展.软物质物理学之所以有价值,很大程度上是因为它是这些新维度的来源.这一领域已经向我们展示了如何以超出我们以往想象力的方式去设想自然.软物质物理学已经积累了大量知识,它还将继续揭开一些重大的谜团.一切迹象表明这一创造性的过

程正在发展中①.

参考文献

[1] Witten T A. Rev. Mod. Phys. 1999, 71: S367—S373; 重印于 Benjamin Bederson. ed. More Things in Heaven and Earth: A Celebration of Physics at the Millennium. New York: Springer-Verlag, 1999; http://mrsec. uchicaga. edu/~tten/Bedersib,pdf

[2] 例如,参看 Chaikin P M, Lubersky T C. Principle of Condensed Matter. Cambridge: Cambridge University Press, 1995

[3] Jello 是 General Foods Company of White Plain 生产的一种普通食物的商业名称,它由水、食用胶、果汁和食糖组成.

[4] de Gennes P G, Prost J. The Physics of Liquid Crystal. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1993

[5] Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1971. Chap. XII

[6] de Gennes P G. Phys. Lett. A, 1972, 38: 339

[7] Wilson K G, Fisher M E. Phys. Rev. Lett., 1972, 28: 240

[8] Marko J F, Siggia E D. Phys. Rev. E, 1995, 52: 2912

[9] Spector M S, Naranjo E, Chiruvolu S, Zasadzinski J A. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 2867

[10] Schmidt C F, Svoboda K, Lei N, Petsche I B, Berman L E. Science, 1993, 259: 952

[11] Kantor Y, Kardar M, Nelson D R. Phys. Rev. A, 1987, 35: 3056

[12] Kramer E M, Witten T A. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 1303

[13] Radzihovsky L, Toner J. Phys. Rev. E, 1998, 57: 1832

[14] Bowick M J, Falcioni M, Thorleifsson G. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 885

[15] Bowick M J, Catterall S M, Falcioni M, Thorleifsson G, Anagnostopoulos K N. J. Phys. I (Paris), 1996, 6: 1321

[16] Aronovitz J A, Lubensky T C. Phys. Rev. Lett., 1988, 60: 2634

---

① 作者感谢 Alexei Tkachenko, Adrian Parsegian, Scott Milner, Didier Roux, Tom Lubensky, Michael Cates, David Grier 和 Molly Romer Witten 等人的有益评论. 本文受美国国家科学基金(基金号: DMR-9528957)的部分资助.

[17] Hasegawa H, Tanaka H, Yamazaki K, Hashimoto T. Macromolecules, 1987, 20: 1651
[18] Matsen M W. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 4470
[19] Helfand H E, Wasserman Z R. Macromolecules, 1978, 11: 960
[20] Scheutjens J M H M, Fleer G J. J. Phys. Chem., 1979, 83: 1619
[21] Noolandi J, Hong K M. Macromolecules, 1982, 15: 482
[22] Sakurai S, Irie H, Umeda H, Nomura S S, Lee H H, Kim J K. Macromolecules, 1998, 31: 336
[23] McConnell G A, Lin E K, Gast A P, Huang J S, Lin M Y, Smith S D. Faraday Disc., 1994, 98: 121
[24] Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perahia D, Fetters L J. Nature, 1994, 370: 634
[25] Warriner H E, Idziak S H J, Slack N L, Davidson P, Safinya C R. Science, 1996, 271: 969
[26] Helfrich W, Naturforsh Z., 1978, 33a: 305
[27] Kepler G M, Fraden S. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 356
[28] Crocker J C, Grier D G. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 1897
[29] Micka U, Kremer K. Europhys. Lett., 1997, 38: 279
[30] Pincus P A. Bull. Am. Phys. Soc., 1998, Abstract Y24.01, http://www.aps.org/BAPSMAR98/
[31] Vold M J. J. Colloid Sci., 1963, 18: 684; J. Phys. Chem., 1959, 63: 1608; Sutherland D N. J. Colloid Interface Sci., 1967, 25: 373
[32] Witten T A. In: Souletie J, Vannimenus J ed. Chance and Matter. 46th Les Houches Summer School. North Holland, 1987
[33] Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature, San Fransisco: Freeman, 1982
[34] Lin M Y, Lindsay H N, Weitz D A, Ball R C, Klein R, Meakin P. Nature, 1989, 339: 360
[35] Fredrickson G H, Bates F S. Annu. Rev. Mater. Sci., 1996, 26: 501
[36] Bird R B, Armstrong R C, Hassager O. Dynamics of Polymer Liquids. 2nd ed. New York: Wiley, 1987
[37] Stevens M J, Robbins M O, Belak J F. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 3004
[38] Diat O, Roux D, Nallet F. J. Phys. Ⅱ (Paris), 1993, 3: 1427
[39] Hu Y, Glass J L, Griffith A E, Fraden S. J. Chem. Phys., 1994, 100: 4674

[40] Isambert H, Ajdari A, Viovy J L, Prost J. Phys. Rev. E, 1997, 56: 5688
[41] Bar-Ziv R, Moses E. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1392
[42] Bacri J C, Salin D, Woumeni R. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 2005
[43] Doi M, Edwards S F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Oxford University Press, 1986
[44] de Gennes P G. Rev. Mod. Phys., 1992, 64: 645
[45] Segre P N, Herbolzheimer E, Chaikin P M. Phys. Rev. Lett., 1997. 78: 2574
[46] Durian D J, Weitz D A, Pine D J. Science, 1991, 252: 686
[47] Ketz R J, Prudhomme R K, Graessley W W. Rheological Acta, 1988, 27: 531; Kahn S A, Schnepper C A, Armstrong R C. J. Rheol., 1988, 32: 69
[48] Langer S A, Liu A J. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 8667
[49] Sollich P, Lequeux F, Hebr P, Cates M E. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2020
[50] Harrison C K, Adamson D H, Park M, Chaikin P M, Register R A. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1997, 214: 116-PMSE
[51] Gartsman K, Cahen D, Kadyshevitch A, Libman J, Moav T, Naaman R, Shanzer A, Umansky V, Vilan A. Chem. Phys. Lett., 1998, 283: 301
[52] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Lenowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Hiffins J B, Schlenker J L. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 10834
[53] Witten T A, Rubinstein M, Colby R H. J. Phys. I (Paris), 1993, 3: 367



第 2 章　溶液中的分形(几何)[1]

2.1　无规行走聚合物

图 2.1 展示的是最为常见并研究得最为透彻的聚苯乙烯(polystyrene，简称 PS)聚合物分子. 此图表现出来的分子形状十分复杂,而正是这些错综复杂性控制着分子结构、决定着分子自身之间以及它们与溶剂环境的相互作用. 从这些错综复杂的形状中

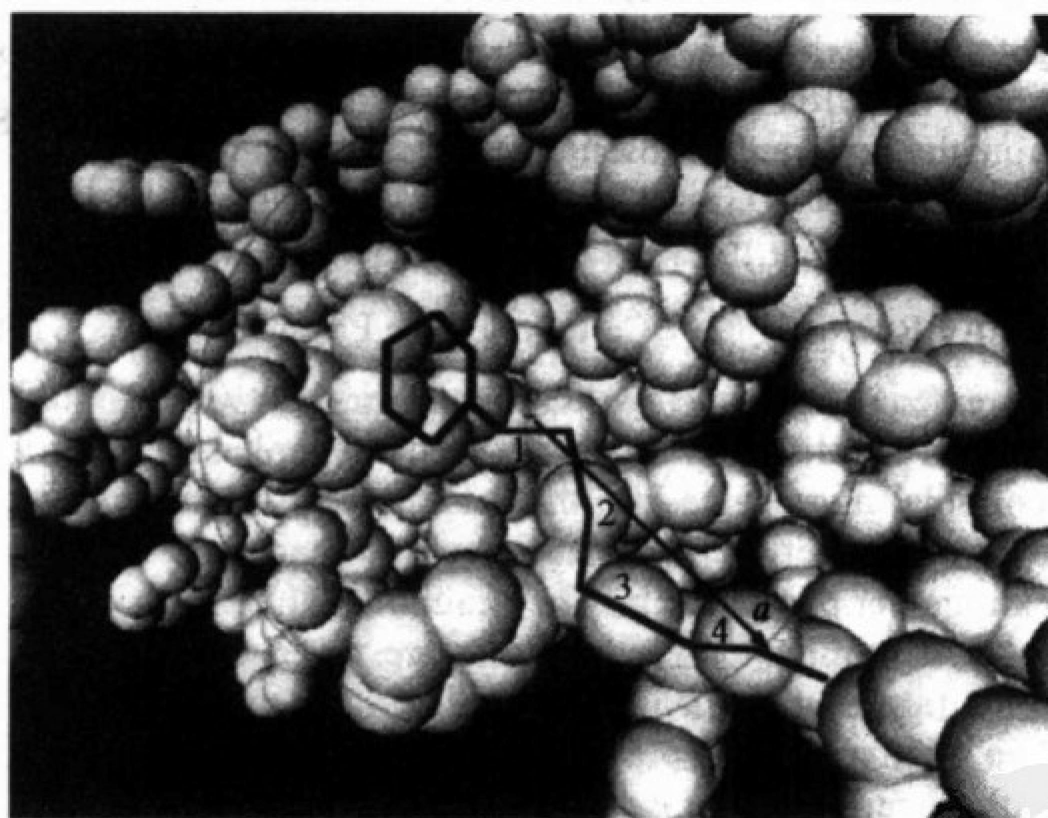


图 2.1　在良溶剂中呈现的一个聚苯乙烯分子($((CH—C_6H_5)—CH_2)_n$)的细节

每个球代表一个碳原子,有一个或两个小的氢原子附着其上. 相连的原子间的距离约为 1.4Å. 在重复单元或单体以及一段链骨架上标出了化学键. 骨架上的键可以自由旋转. 骨架上的几个相继重复单元分别以 0,1,2,…标记. 图上画出了表示由四个单体组成的一个片段的矢量 $\boldsymbol{a}$. 这一结构是用蒙特卡罗(Monte-Carlo,简称 MC)计算机模拟[2]作出的,该程序模拟在溶液中可能出现的键的随机转动. 模拟的分子的质量约为典型的泡沫聚苯乙烯水杯中聚合物分子质量的 1/20.

我们可以看出两个简单的特征：第一，分子链骨架上的碳—碳键是可以旋转的；第二，骨架链上前后相继的键角是弯转的，表明分子链是柔软的. 这意味着图中所示连接片段上第一个和最后一个原子的矢量 $\boldsymbol{a}$ 几乎不受链上前一片段方向的影响. 这也就是说，聚合物的整体形状可由 n 个随机变化且统计上相互独立的矢量 $\boldsymbol{a}_i$ 组成的序列所表示①. 典型的聚苯乙烯分子可以有 100 多个这种尺度的片段；聚苯乙烯也可含有10 000 个或更多的片段. 因此这种分子的整体结构显然是其各片段在很长的空间距离上作无规行走所形成的.

要度量大聚合物的总长度，可回顾一下无规行走的性质. 我们马上会想到，较长的聚合物在空间上会伸展较大的距离. 对于无规行走，可用定量的方式找到其关系. 假如有一个质点在作无规行走，每步走出的距离为 a，均方距离的平方根$\sqrt{\langle r_n^2\rangle}$给出该质点无规行走 n 步后离开出发点的典型尺度：

$$\sqrt{\langle r_n^2\rangle} = \sqrt{n}\,a. \tag{2.1}$$

n 个片段聚合物的无规行走就如同一个质点的 n 步无规行走，因此同样的标度律可以用于这些聚合物②. 因此，具有 n 个片段、每一片段长度为 a 的聚合物的典型尺度正比于链中片段数 n 的平方根.

柔软的聚合物的无规行走结构导致聚合物的许多独特性质，亦即聚合物是“稀疏”(tenuous)的. 为了说明这一概念，我们考虑一个半径为 R 的球. R 比基本的链的片段长度 a 大得多，但又比整个聚合物线团(polymer coil)的尺度小得多. 球内含有片段单体和溶剂. 既然液体具有确定的密度，球内的物质总量就应该正比于

---

① 虽然片段的统计无关性并不十分完全，但当我们考虑较长的片段时，它很快地趋于统计无关. 这里我们暂时假设每个片段都在完全独立地涨落.

② 在后面我们将会看到，真实的聚合物通常不是严格的无规行走聚合物，因此这一比例将会有一些变化. 这里我们暂时把讨论局限于无规行走聚合物.

R^3，亦即正比于球的体积. 不过单体在这一体积中所占的体积分数 ϕ 非常小. 球中这段链的长度随整个分子链的涨落而变化，其所含基本片段数目的平均值 $n(R)$，大致是使典型尺度$\sqrt{\langle r_n^2 \rangle}$等于球半径 R 的无规行走的步数，因此有

$$n(R) \approx (R/a)^2. \tag{2.2}$$

知道了 n 如何随 R 变化，我们即可容易地推导体积分数 ϕ 对 R 的依赖关系. 如果聚合物有 n 个片段，每个都排出大小为 v 的溶液体积，那么就有

$$\phi \approx vn/R^3. \tag{2.3}$$

由于 n 以 R^2 的方式增加，体积分数 ϕ 就有 $1/R$ 的标度；也就是说，如果把球取得越来越大，球内聚合物的密度就会持续不断地减小. 若球的尺寸取为几十纳米，球中聚合物所占的分量至多只有千分之几. 我们把这种具有任意低密度的物体叫做稀疏物体. 溶液中的大聚合物的含量不会多于稀疏杂质(inclusion)的含量，所以其体积分数也和刚讨论过的球体中聚合物的体积分数一样小. 但是下面我们将会看到，数量几乎趋于零的这一点点聚合物却能对液体的某些性质产生举足轻重的影响.

这些稀疏的聚合物符合分形体的定义. 分形体是分布在空间中的大量粒子，任意粒子周围半径为 R 的球内粒子的平均数都以某个固定的幂次 D 随 R 变化. D 被称做“分形维数”(fractal dimension)[3]①. 任何分形物体都是稀疏的；亦即球中的平均体积分数 $\phi(R)$是$vn(R)/R^3$，它以 R^{D-3}的方式变化. 只要 $D<3$ 时，它落在分形的范围内，幂次 $D-3$ 是负数，ϕ 会变得任意小. 我们上面的推理表明，无规行走聚合物是分形维数 $D=2$ 的分形体. 仅仅利用聚合物的分形性质，我们就可以推导出聚合物行为的若干重要特征.

---

① 球必须比粒子的尺寸大得多，同时又必须比物体的总尺寸小得多. 除去物体含有任意多个粒子的理想情况，我们不能期望这两个条件会严格地同时满足.

2.2 溶液中的分形

我们现在设想有许多分形体悬浮在溶液中，如图 2.2 所示. 本节中我们将看到，由于分形维数 D 值的不同，溶液中的两个分形可以表现出两种定性上完全不同的相互作用类型：它们可以是“相互透明”(mutual transparent) 并容易相互穿越的，或者是“相互不透明”(mutual opaque) 并强烈阻止相互穿越的. 虽然我们这里的主要兴趣是讨论聚合物，但我们也会尽量使所作的推理能适用于其他维数为 D 的连通分形结构情况. 这样一来，我们的结论就可适用于使流体产生特殊性质的若干种分形结构，如无规行走和刚性线形聚合物[4]、枝化聚合物[5]和胶体聚集体[6].

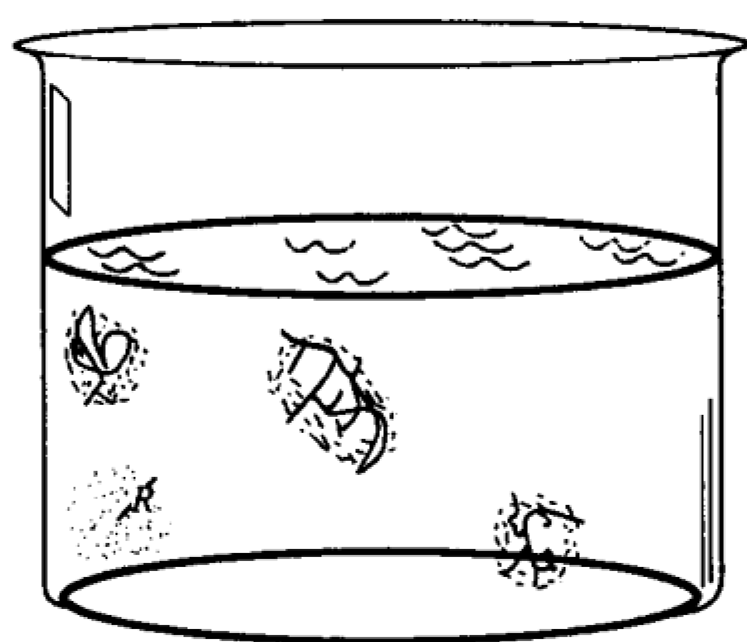


图 2.2 含分形的液体

图上画出的是两个线形聚合物、一个枝化聚合物和一个胶体聚集体. 每个对象都经过修剪，以便与半径 R 的球形弥散体积相一致，如阴影给出的区域所示. 为了作比较，图上也画出了一个云状物，它是把其中一个聚合物的单体分散后得到的.

我们假定组分粒子的尺度为 a，所有的分形具有同样的尺度 R. 为明确起见，我们将其设想为是从比 R 大得多的分形中切出来的球形体. 每个球内的区域叫做物体的弥散体积 (pervaded volume). 我们暂时把每个分形当做没有内部运动的冻结体. 可以

利用 $r=a$ 时的分形定律

$$n(r) = (\text{常数})r^D, \tag{2.4}$$

导出

$$n(R) \approx (R/a)^D. \tag{2.5}$$

每种分形体都有其分形维数 D,因此不同类型物体的 $n(R)$是十分不同的. 设想悬浮物的浓度大体上如图 2.2 所示意的那样,即物体相互间的距离要比它们自身的尺度 R 大. 既然这些悬浮物很稀疏,所有粒子的总的体积分数就非常之小. 下面我们将集中考虑 R 与粒子尺度 a 之比为无限大时的极限行为.

我们的任务是估计少量分形体对于液体的宏观性质有多大影响. 一个基本的影响是热力学效应,它可以通过渗透压来测量[7]. 如果用某种膜把悬浮物限制在溶液的某一部分,这种膜只能让溶剂透过,但不允许悬浮体通过,悬浮体就会在膜上产生指向膜外的平均作用力. 单位膜面积所受的力就是渗透压. 聚合物溶液的渗透压测量是一种常规实验方法. 即使悬浮体之间互不影响,也有渗透压存在,类似原子间无相互作用的理想气体的压强. 如同真实气体中的压强不同于理想气体中的压强那样,溶液中的渗透压也并不正好是理想渗透压. 这一差异反映了物体之间的相互影响.

悬浮体之间相互影响的原因是两个粒子不能同时占据同一个位置,亦即悬浮体在溶液中的位置不是任意的. 如果任意占位,就会出现两个或多个粒子相互重叠的不合理位形. 构造有效溶液态的一条途径是在溶液中完全随机地为悬浮体取定位置,然后移走所有互相重叠的悬浮物. 去掉不合理位形,实际上是把悬浮物从其他悬浮物周围的排除体积(excluded volume)中移出去. 悬浮体可进入体积的减少意味着所产生的渗透压上升. 由于此一原因被移走的物体的分数正好相应于相互影响引起的渗透压的上升. 因此,要量度物体间相互影响的程度,我们可选择溶液中的任一物体,考虑该物体因和其他物体相交叠而被移走的几率.

处理移走过程的一种方便途径是采用“对分布函数”(pair

distribution function)$g(r)$. 为了定义 $g(r)$,我们在每个分形物体的中心选定一个定位粒子(home particle). 于是 $g(r)$就表示与定位粒子相距 r 的物体出现于不相交叠位形中的几率,这也就是粒子避免被移走而保存下来的几率. 如果在一个非常大的体积 Ω 中,随机地放置两个半径为 R 的固体球,那么 $r<2R$ 的所有间距都是不合理的,而所有比 $2R$ 更大的间距则都是合理的. 亦即,当 $r<2R$, $g(r)=0$, 当 $r>2R$, $g(r)=1$. 只要用不合理体积 $(4\pi/3)(2R)^3$ 除以总体积 Ω,就可得到不合理交叠的几率. 然而这种非此即彼的分布对于分形体来说并不正确. 因为当两个分形体接近时,它们可以相互回避;也就是说,即使 $r<2R$,$g(r)$也可大于零. 总的被移走几率是固体球体积乘以$(1-g(r))$的平均值[①],即 $[\langle 1-g(r)\rangle_{r<2R}((4\pi/3)(2R)^3)]/\Omega$. 在这个分数中,方括号内的部分称为两个物体的相互排除体积 V_t. 如果溶液中含有数目为 N 的大量物体,渗透压的相应增加是相互排除体积的一半,即 $NV_t/2\Omega$. 在两个相邻分形的交叠区域中近乎没有溶剂,然而交叠几率$(1-g(r))$仍然是重要的. 这一几率的大小依赖于这些粒子如何排列. 为了说明这一点,我们考虑具有极不相同的相交行为的两种极端排列方式. 在第一种排列方式中,每个物体的 n 个粒子在半径为 R 的球中完全随机地分布. 于是每个分形被无结构的云状物所替代. 云状物和原始的分形一样,具有很小的内部体积分数 ϕ. 如果云状物间的距离 r 接近于零,两个云状物就完全交叠. 第一个云状物的一个给定粒子的相交几率基本上就是第二个云状物的体积分数 ϕ[②]. 我们已经看到,在分形体中这个几率比 1 小得多. 但是,第一个云状物中相交粒子的平均数是对第一个云状物中所有

---

① 具体表达出来,即在所有的间距 R 上取平均:

$$\langle 1-g(r)\rangle_{r<2R} \equiv \int_{r<2R} d^3r(1-g(r)) \Big/ \int_{r<2R} d^3r.$$

② 说精确些,ϕ 是给定点被一个粒子所占据的几率. 粒子与给定粒子相交的几率是 8ϕ.

n 个粒子的这种小几率的叠加. 从而此一平均数 I 便等于 n 乘以单个相交几率,即有

$$I \approx n\phi \approx n^2(a/R)^3. \tag{2.6}$$

利用分形定律 $n \approx (R/a)^D$,相交的平均数大致为

$$I \approx (R/a)^{2D-3}. \tag{2.7}$$

若 $D > 3/2$,对于足够大的 R,I 成为任意大. 无规行走聚合物($D = 2$)即属于这一范畴.

十分自然,对于这些云状物不相交几率 $g(r)$ 非常小①. 同样的推理对于相互移开 $r < 2R$ 距离的两个云状物也成立,亦即平均相交数与1相比仍然是任意大. 因此,对于所有 $r < 2R$ 的距离,保存几率 $g(r)$ 都仍比1小得多. 于是这些云状物便像半径为 R 的固体球一样在溶液中产生渗透压. 只要 R 足够大,从而 n 也足够大,同时满足 $D > 3/2$,那么不管这些云状物多么稀薄,都会出现固体球行为. 即使我们把大云状物的组分粒子的尺寸减半,也不会看到排除体积 V_t 的相应下降. 实际上排除体积的变化相当小. 在此情况下,不合理相交数是如此之大,以至于即使把它们的数目以大比例减少,一个粒子和所有其他粒子相交的机会仍不可忽略.

如果把原来分形体的 n 个粒子重新排列,则可以大大减弱上述分形体的固体球行为. 为了说明这一点,我们现在把粒子排列成长为 $2R$ 的方形固体棒. 每根棒的宽度为 w,使棒的体积等于分形中所有粒子的体积,即有

$$2Rw^2 \approx a^3 n, \tag{2.8}$$

宽度 w 比长度 $2R$ 小得多. 我们可以把定位粒子取在每根棒的中心. 如果两根棒的间距 $r < w$,自然有 $g(r) = 0$. 但是如果 r 是半径 R 的任一固定分数,$g(r)$ 就接近于1. 为了理解这一点,让我们来

---

① 具体说,第一个云状物中给定粒子的不相交几率是 $(1-\phi)$,所有 n 个粒子的不相交几率是 n 个粒子中的每个粒子的(独立)几率的乘积,即为 $(1-\phi)^n$. n 很大而 ϕ 很小时,这一乘积变成 $\exp(-n\phi) \approx \exp(-I)$. 因此,当平均相交数目 I 很大时幸存几率 $g(r)$ 就非常小.

审视一下图 2.3. 在这张图上,两根棒的中心距离 $r=R/2$.

从图中可以清楚地看到,这些棒容易相互回避. 相对于第一根棒的任何典型方向,第二根棒几乎在任何方向上都碰不到第一根棒. 既然我们假定所有方向都是等几率的,第二根棒禁戒方向的几率就正比于图上绘出的球面上的阴影区. 这一部分区域与整个球面积相比非常小,于是两根随机取向的棒不相交几率 $g(r)$ 几乎为 1,它比两个云状物的相应几率大得多. 与此相应,排除体积也比云状物的小得多. 通过先计算允许方向,然后算出排除体积,这是一个有名的经典练习题目,其结果已由昂萨格(Onsager)在半个多世纪以前给出[8]. 昂萨格得出的结果是相交几率

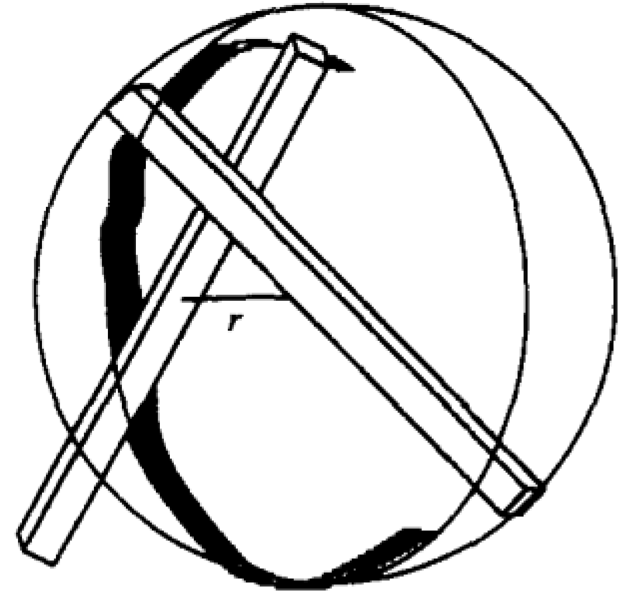


图 2.3 长度为 $2R$、中心相距 $R/2$ 的两根棒

图中的球面表示右边那根棒可能采取的所有方向,阴影区域表示会和另一根棒相交的禁戒区域.

$$1-g(r)\approx w/r, \tag{2.9}$$

与我们上面讨论过的云状物的相应几率为 1 形成鲜明对照. 因为此一相交几率的平均值 $\langle 1-g(r)\rangle$ 大致为 w/R,于是排除体积

$$V_t\approx (w/R)R^3, \tag{2.10}$$

而与之相应的云状物的排除体积是 R^3. 以上的例子表明,量度分形聚合物的渗透相互作用程度是一项很精细的工作. 粒子微小的重新排列就会对相互作用强度产生很大的影响. 然而幸运的是,分析未重新排列分形的相交并不困难. 让我们来考虑两个维数分别为 D_1 和 D_2 的分形的对分布函数 $g(r)$. 假定两个分形都由半径为 a 的粒子组成. 一种方式是通过分析重新排列对于相交数 $I(r)$ 的影响来推测 $g(r)$. 与前面讨论的云状物不同,在分形情况下这些相交在统计上是不独立的. 如果在某一点出现一个相交,在该点附近一定会出现许多其他相交,我们把附加的相交数记为 M. 这也

就是说,M 是至少有一个相交的物体上的相交数.

利用 M 可以获得我们所需几率 $g(r)$ 的信息. 考虑相隔距离为 r 的两个分形,r 与 R 数量级相同. 既然两个分形是完全随机放置的,平均相交数 $I(r)$ 与把它们当做无关联的云状物就没有什么不同. 由于所讨论的是分形体,其相交是以大集团形式出现的,它们之间总会有一些位置完全不相交,即有一定的完全不相交几率 $g(r)$. 可以把平均相交数表示为相交几率 $(1-g(r))$ 乘以相交数(假定至少有一次相交). 把相交数称为 $M(r)$,即有

$$I(r) = (1 - g(r))M(r). \tag{2.11}$$

这一考虑方式使我们能够理解上述云状物和棒的 $g(r)$. 对于云状物,$I(r)$ 和 $M(r)$ 之间没有区别. 假如已知平均相交数 M 为 1,它实际上就和总平均 I 一样. 由

$$I(r) = (1 - g(r))M(r), \tag{2.12}$$

得

$$I(r)/M(r) = 1 - g(r). \tag{2.13}$$

既然等号左边接近于 1,$g(r)$ 一定比 1 小得多,和前面的结果一样.

对于棒,$I(r)$ 没有改变,但附加相交数 M 不同. 例如,两根棒以直角相交,相交数是 $(w/a)^3$. 相交的棒一般都以有限的角度相交,因此平均数 M 也是 $(w/a)^3$ 的数量级. 我们记得

$$w^2 \approx na^3/R \quad (\text{即} \quad 2Rw^2 \approx a^3n) \tag{2.14}$$

和

$$I \approx n^2/R^3 \approx w^4/(a^3R). \tag{2.15}$$

于是得到

$$(1 - g) = I/M \approx w/R, \tag{2.16}$$

和前面的结论一致. 相交一定是稀少的,因为一旦发生相交,就有许多远大于平均相交数的附加相交.

对于两个一般的分形体,M 和 I 的数量级差不多,但不完全一样. 引申以上的推理,有

$$I \approx n_1n_2/R^3 \approx (R/a)^{D_1+D_2-3}. \tag{2.17}$$

如幂指数 D_1+D_2-3 是负的，平均相交数随 R 的上升而无限减小，因此相交几率 $(1-g(r))$ 也无限小．对于 $r<R$ 的大部分区域，分形之间几乎完全互不相干．一方面，我们把 $D_1+D_2<3$ 的两个分形称为在三维空间内相互透明．另一方面，如 $D_1+D_2>3$，则平均相交数 I 很大．它们的相交几率尽管比两个随机云状物的相交几率小，但仍然相当大．例如，若 $r=R/2$，当 $R\to\infty$ 时，合理交叠几率 $g(r)$ 是既不趋于零，也不趋于 1 的一个固定值．因此不透明分形与 $R\to\infty$ 时 $g(r)\to 1$ 的透明分形相比，很不容易相互穿越．但与粒子排列为 $g(r)\to 0$ 的随机云状物相比，还是较容易相互穿越．

上面已指出，两个尺度为 R 的物体的相互排除体积是固体球排除体积和平均值 $\langle 1-g(r)\rangle$ 的乘积．对于大部分球体积，$g(r)$ 既不趋于 0，也不趋于 1，因此其平均值也一定是个有限的非零分数．于是，这些分形虽然具有稀疏结构，其排除体积却是固体球排除体积的一个有限非零分数．我们把这种分形称做相互不透明的．我们的结论是，两个分形可以取两种不同的方式之一相互作用．若二者分形维数之和 $D_1+D_2<3$，它们是相互透明的，相互的排除体积比它们的弥散体积小得多．若 $D_1+D_2>3$，它们是相互不透明的，相互排除体积是其弥散体积的一个确定分数①．

当两个分形相互不透明时，它们的分形维数的具体数值 D_1 和 D_2 对于确定其排除体积 V_t 来说并不重要，它们的组分颗粒的尺度也不重要，只有它们的总尺度 R 是重要的．当 R 趋于无穷大时，比值 V_t/R^3 必须趋于有限极限．表示这一标度关系的另一种方式，是考虑能和分形产生同样渗透压的固体球．于是每一个尺度为 R 的分形体也有一个"热力学半径"R_t．R_t 的定义为与分形体具有完全同样排除体积的固体球的半径．根据定义有

$$V_t=\frac{4\pi}{3}(2R_t)^3. \tag{2.18}$$

---

① 具有 $D_1+D_2=3$ 的"边界"分形一般是既不相互透明，也非相互不透明，对它们必须根据具体情况，逐个分别加以处理．

既然对于不透明分形有 $V_t \approx R^3$，这表明“热力学尺度”R_t 与其几何尺度 R 是可比的. R_t 与 R 之比是任何给定类型的相互不透明分形(包括聚合物)的一个重要的特征量，下面我们还会讨论它.

记住分形相交的这些性质，通过测量渗透压确定聚合物溶液中相互作用大小的数量级便很容易. 我们已经指出，排除体积 V_t 直接影响渗透压. 具体地说，我们可以用单位体积的分形数目 $c_p = N/\Omega$ 来表示此一压强. 如前所述，当 c_p 较小时，渗透压

$$\Pi \approx c_p k_B T\left[1 + \frac{1}{2} V_t c_p\right]. \tag{2.19}$$

表达式(2.19)中正比于绝对温度 T 的因子 $c_p k_B T$ 就是无相互作用物体的理想溶液的渗透压. 既然系数 V_t 大致是一个聚合物线团内部的体积 R^3，那么当线团体积 $1/c_p$ 与线团内的弥散体积 $4\pi R^3/3$ 可相比拟时，渗透压表达式中的相互作用项与理想项变得可相比拟. 实际上，已有大量文献证明了聚合物溶液的这一特性. 使相互作用项变得与理想压强相等的浓度常被叫做“交叠浓度”(overlap concentration) c_p^*. 定性上看，聚合物稀溶液产生的渗透压比把聚合物链截断后压成密实的单体团所产生的渗透压要大得多. 无规行走聚合物产生的渗透压，定性上看就像每个聚合物线团内的很大的弥散体积都充满了单体一样. “奇构必生异能”，正是聚合物的这种分形结构使它在与邻近物体相互作用时，显示出远比密实的、非分形物体强得多的作用. 下面我们还会看到，聚合物与液体溶剂本身也有相似的强相互作用.

2.3 分形体附近的扩散和流动

聚合物和其周围液体相互作用的一个基本方式是改变液体的流动. 这一改变十分重要，它使得诸如机油、洗发香波和色拉浇汁等液体变稠. 同样的原理也支配着较为简单的现象，例如扩散物质被聚合物或其他分形吸收体吸收. 扩散物质既可以是小分子的溶

质，它们一碰上分形就被粘住，也可以是在液体中扩散的电子态被激发了的分子，它们一遇到分形激发就被消除[9]. 所有这些扩散物都可以当做浓度为 $u(r)$ 的物质来描述，初始时刻该物质以某一浓度 u_0 在整个溶液中均匀分布. 一旦该物质的粒子碰上分形，粒子马上消失. 我们想知道分形结构是如何影响粒子的消失速率的.

扩散粒子的运动是无规行走. 因此这种粒子的轨迹具有与无规行走聚合物同样的分形性质，亦即二者都有 $D=2$，从而可以把扩散粒子与分形的相遇看做是两个分形的相交. 按这种观点，扩散粒子的轨迹是一大堆相交无规行走，其长度随时间稳定地增长. 在没有分形吸收体的地方，这些无规行走将均匀地布满空间. 但是若有吸收体存在，粒子一碰上分形就必定会消失. 于是必须把代表粒子与吸收体相遇之后运动的那部分无规行走去掉. 这样留下来的无规行走就不再是均匀的了. 换句话说，在分形体附近它们的密度被排空. 通过分析这一密度，我们可以了解吸收的速率. 扩散密度变化很小处吸收必然很少. 在距给定点距离为 R 范围内放置的物体中，效率最高的吸收体应当是半径为 R 的理想吸收球.

和前面的做法一样，在分形吸收体上选定一个定位粒子，现在考虑与定位粒子相距 r 的一点. 我们预期，尽管有吸收，在 r 处仍会有一些无规行走体的轨迹，如图 2.4 所示. 无规行走体的密度与初始密度之比，就是行走体在 r 处因未被吸收而取走的几率. 这一几率也就是在分形体内行走而不与分形体相交的无规行走体的几率. 不难看出，这一几率正好就是上一节中讨论过的 $g(r)$. 不过这里正在讨论的两个分形体比上一节具体，这里一个是维数为 D 的吸收分形，另一个是维数为 2 的无规行走. 从上一节的讨论可知，$g(r)$ 依赖于分形维数. 若 $D+2<3$，两分形体相互透明，即有 $g(r)\approx 1$. 这时吸收分形体的弥散体积中的所有无规行走体实际上都不会碰上吸收分形. 因此无规行走体的密度 u 实际上不受影响，即有 $u(r)\approx u_0$. 但是，如果 $D+2>3$，两个分形就是相互不透明的，在吸收分形内的绝大部分点 r 上，$g(r)$ 都比 1 小得多. 因为对一切

连通分形都有 $D\geqslant 1$,因此它们都表现出相互不透明的行为. 对于包括无规行走聚合物在内的所有这类分形,吸收体体积内的扩散密度实质上都是被排空的.

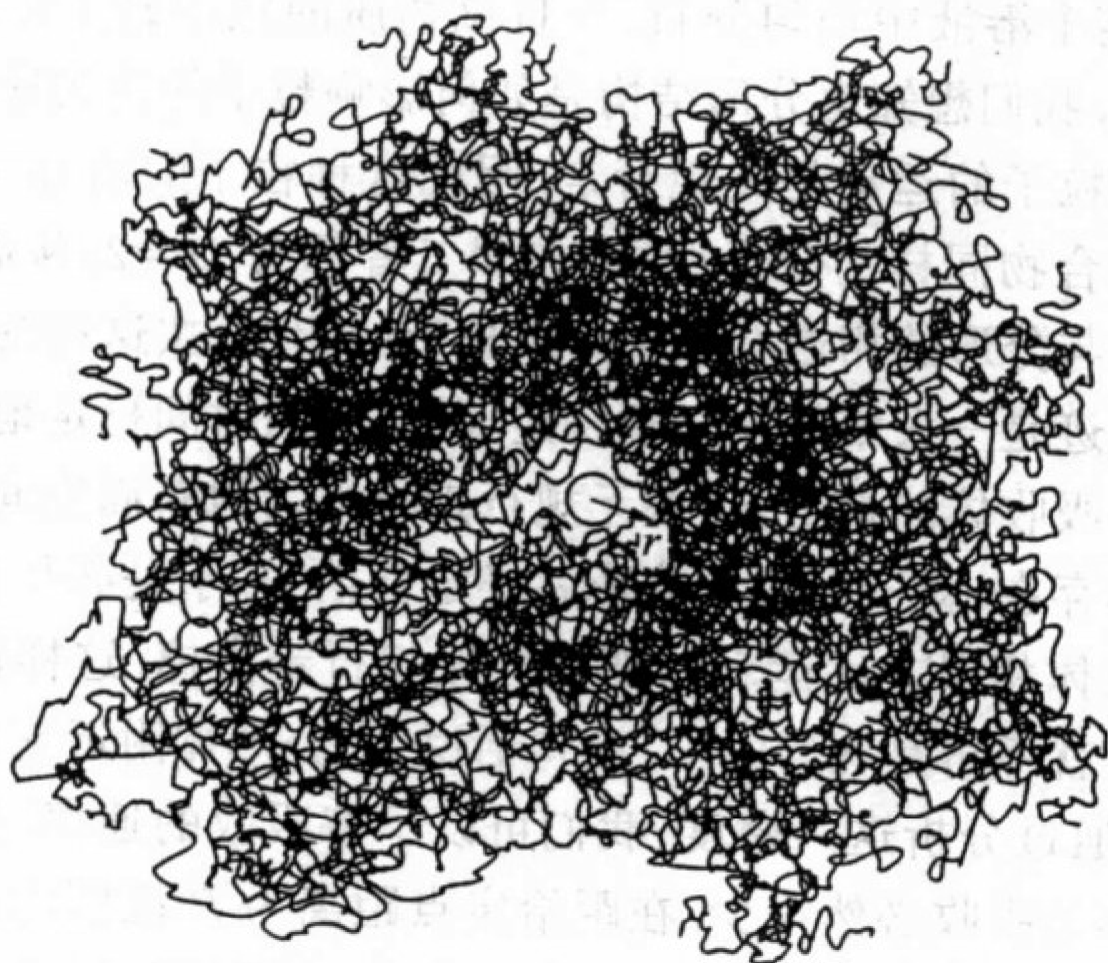


图 2.4 处于无规行走体的均匀海洋中的一个吸收球

中心区域中的无规行走体密度初始时是均匀的,然后把所有与吸收体相交的无规行走体统统移走,结果就在吸收体附近形成了密度的排空区. 分形维数 $D>1$ 的一个分形吸收体也产生类似的排空区域.

排空区的出现意味着吸收体具有很高的吸收速率. 为了说明这一点,我们看一下 $g(r)=1/2$ 的 r 处的吸收情况. 与半径为 r、而且只吸收击中球的粒子数一半的半吸收球相比,分形应该至少吸收得同样快①. 实际上,由于在吸收分形内的绝大部分点 r 上,$g(r)$都比 1 小得多,这个分形球是以与半径为 r 的理想吸收球相当的速率进行吸收的,而且 r 是分形体半径 R 的某个固定分数. 通过这些比较得到的结论是,分形体的吸收速率与具有分形体尺

① 实际的速率正比于球的半径、远处扩散粒子的浓度和扩散物质的扩散常数.

寸的理想吸收球的吸收速率大致相当.和前面讨论相互作用时的情况一样,强吸收的起因一定是分形体的尺度足够大,而与分形体的组成粒子究竟有多小或吸收究竟有多弱一概无关.相互不透明物体间无限大数目的相交完全可以抵消分形体组成粒子小和吸收弱所造成的影响.尺度 R 足够大的分形体表现出来的吸收速率,如同一个半径为 R 的几分之一的理想吸收球一样.

分形体与平缓流动间的相互作用类似于它和扩散密度间的相互作用.假定流动足够平缓,对柔软的聚合物形状产生的影响可以忽略不计.当引力之类的外力作用于分形体时,分形体即可以引起这样的平缓流动以产生流体动力学阻力.更重要的是,分形扰动了外来流动使得耗散增加,并使流体的有效黏性系数增大.以上情况引起我们猜测,或许分形体对流动改变特别有效.后面我们将会看到,我们的猜测不错,事实确实如此.

我们可以设想,当周围流体以速度 v_0 平缓向上流动时,让分形体静止不动,流体必然要受到分形体的影响,因为与固定的分形体上任何一点相邻近的流体的速度都必须为零.在距离分形体定位粒子 r 处,流动具有某一平均速度 $v(r)$.一般来说,流体的速度在 r 处并不一定要和远距离处的流动一样方向朝上.但是在我们的定性讨论中,只考虑速度的垂直分量也就够了.分形体周围的速度场服从流体动力学的定律.流体动力学定律表示每一流体元上力和加速度之间的平衡.不过在目前的情况下,流体力学定律的意思可以用一句话来概括:动量通过扩散在流体中迁移.离分形体无限远处的流体具有给定的单位体积动量,它正比于速度 v_0.每个分形粒子吸收与它相邻近的流动的所有动量密度,以使得与它毗邻的流体不动.在稳恒流情况下,分形的每个粒子以同样的常速率吸收动量,从而承受一个稳恒的力.被分形吸收的动量由来自分形外部的流体动量的扩散所替代.于是流体速度场所起的作用,与我们在本节中刚处理过的扩散场 u 的作用完全一样.和其他扩散物质一样,也可以把垂直动量看做是由一大群无规行走体所携带的[10].

对扩散物质透明的分形体,对流动也是透明的.虽然每个分形粒子近邻的流体是静止的,但在分形体的绝大部分体积中仍然有$v(r)\approx v_0$,流体能顺利地通过分形体.另外,对扩散物质不透明的分形体,对流动也不透明.在整个分形体内部,速度$v(r)$都大大低于远处的速度v_0.因此流体不能流过分形体,一般只能绕着它流动.分形体由于流动传递动量而承受作用力,它可用感受到同样作用力的等价硬球来表示.等价球的半径被称为该分形体的"流体动力学半径"R_h.既然分形体对于流动是不透明的,R_h就可和分形体的几何半径R相比,这与前面讲过的热力学半径R_t的情况相同.这意味着,分形体吸收动量的速率与具有和分形体一样尺度的固体球吸收动量的速率是可以比拟的,从而作用于分形体的力与作用于球的力是相似的.在流体中运动的任何物体所受的力①都依赖于其尺寸大小.以一定比例缩小固体球半径,就会使球所受的力与分形体所受的力完全相同.我们定义这个等效球的半径为分形体的流体动力学半径.很显然,如果物体是一个大分形体,其等效半径与其几何半径必有一固定比例.

作用于一个物体的流体动力学阻力也支配着处于溶液中的该物体的布朗运动.布朗运动是由物体周围溶质分子的无规热运动力引起的.如同外加力一样,这些热运动力使物体产生一个与其成比例的速度v_0,这个速度由表征物体与溶质特性的流体动力学阻力比(F/v_0)给出.知道了由随机热运动力产生的速度就可以计算扩散常数ζ,由ζ可确定布朗粒子在给定时刻t的均方距离:

$$\langle x^2 \rangle = \zeta t. \tag{2.20}$$

爱因斯坦(Einstein)发现[11],任何物体在绝对温度T下的扩散常数ζ由其阻力比决定:$\zeta=k_B T(v_0/F)$.将上面算出的分形的阻力比代入,即可得

$$\zeta = k_B T/(6\pi\eta R_h). \tag{2.21}$$

---

① 此力正比于球半径R_h、流动速度v_0及液体黏度η,具体公式为$F=6\pi\eta v_0 R_h$.

于是,不透明分形体在溶液中的扩散速率与尺度相仿的固体球的扩散速率差不多.

在其他流动条件下,特别是剪切流条件下,这一不透明性仍然保持.在剪切流情况,比如在管流或在玻璃杯中旋转的水流中,接近管壁或杯壁的流体的速度 $\boldsymbol{v}(r)$方向与壁平行,大小则正比于所在点与壁的距离.在剪切流中,一个正方体小盒形状的流体,如图2.5 所示,可变形为棱形体小盒.流体小盒顶部相对于小盒底部的分离运动被称为剪切 γ,剪切随时间以固定的速率增加,这一速率被称为剪切率 $\dot{\gamma}$.从随着流体运动的分形体上看,其上方的流体向右流动,而其下方的流体则在向左流动.分形粒子对剪切流扰动的程度与前面讨论过的它们对均匀流的扰动程度差不多,这一扰动同样重要.不管分形体变得有多大(或者变得有多稀疏),处于不透明分形中的流总要以一定的比例减少.和均匀流情况一样,在远离分形体处速度的改变与半径为 R 的一定比例的固体球外速度的改变是可以相比的.

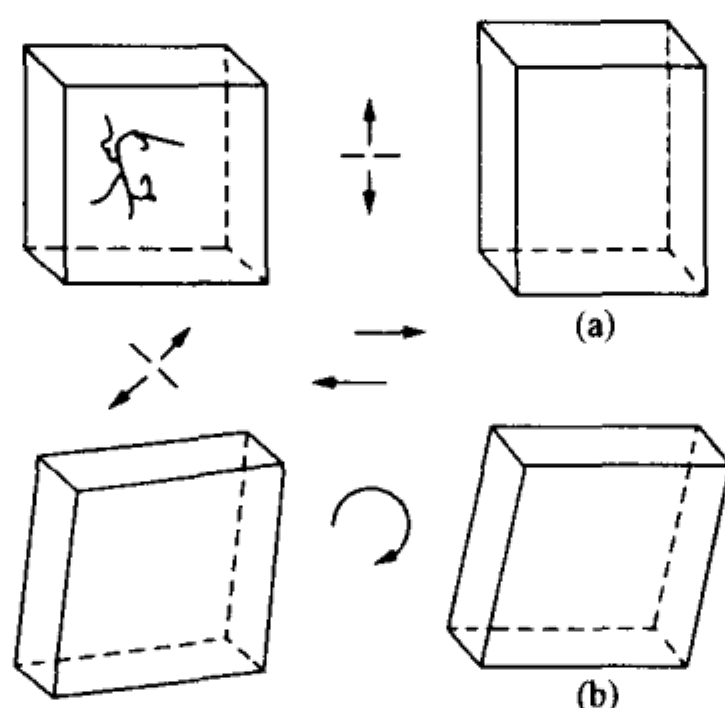


图 2.5 两种类型的流动

(a) 拉长流;(b) 剪切流

图中的拉长流表示左上角的方块如箭头所示被垂直拉长.中间两个方向相反的箭头所标明的剪切形变,也可通过先在对角线方向拉长(左下图),然后再加一转动,最后得到右下图.

扰动流所产生的后果之一是使流体动能转变为热的耗散增加. 在一小区域内每单位体积耗散的功率等于黏度 η 乘以剪切率 $\dot{\gamma}$ 的平方①. 处于液体中的固体球在球内没有这种耗散,但在球外却有附加耗散:为了通过球体,流体速度必须加快. 其总效果是在可与球体相比的体积内耗散略有增加[12]. 附加的耗散功率 P 为没有球存在的情况下流体在球所占据的那块体积内出现的耗散功率的2.5倍,即

$$P = 2.5\eta\dot{\gamma}^2 V. \tag{2.22}$$

一个不透明分形体在产生耗散时非常像同样大小的固体球. 它不能耗散得更多,因为约束在一个球体积内的固态物体不会比一个固体球填充此一体积时产生更多的耗散. 它也不能耗散得太少,因为其外部流及耗散与固体球的外部流和耗散很相似. 把固体球略微缩小,我们便可以找到一个半径 R_v 使得球与分形体有同样的耗散. 我们把 R_v 称为分形体的黏度半径(viscometric radius). 不论分形体变得多大或多稀疏,和上面讨论过的 R_h/R 及 R_t/R 一样,R_v/R 始终是一个确定数. 在5.2节中我们还会返回来讨论这个分数及与此有关的其他分数的数值.

图2.5(a)描绘的是一个拉长流,其中一个流体小方块被拉长成为一个长方块,分形对于弱拉长流的影响与其对于剪切流的影响是一样的. 事实上,如图2.5所示,剪切流等价于拉长流. 因此,无论在拉长流或剪切流中,每一个分形体都像一个半径为 R_v 的固体球一样产生耗散.

由于分形体加大流体的耗散,它们必然使流体的有效黏度增加. 如果在液体中添加了分形物体,为了保持原来的流动,外力必须做更多的功,从而必须加大外力或压强. 此时宏观黏度 η 中必须

① 在如图2.5(b)那样的边长为 L 的小方块体积上所做的功,等于小体积元顶部(或底部)所受的横向力乘以顶面相对于底面的速度. 黏性流体情况下,横向力是黏度 η、剪切率 $\dot{\gamma}$ 与表面积 L^2 的乘积. 将力与相对速度相乘即得小方块中所耗散的功率 $\eta\dot{\gamma}^2L^3$,与小方块体积 L^3 成正比.

计入在体积 Ω 内耗散掉的功率，此一功率 $P=\eta\dot{\gamma}^2\Omega$. 另外考虑到，此一功率可以用液体中无分形时的耗散功率 P_0 与加入 N 个分形后的多余耗散之和来表示. 如果纯溶质的黏度为 η_s，则

$$P_0=\eta_s\dot{\gamma}^2\Omega. \tag{2.23}$$

每一分形引起的耗散为 $\eta_s\dot{\gamma}^2(2.5V_v)$，这里 $V_v=4\pi R_v^3/3$ 是分形的等效球体积. 把溶液体积 Ω 内 N 个分形引起的耗散加入后，总耗散功率增大成为

$$P=\eta_s\dot{\gamma}^2\Omega[1+2.5V_v(N/\Omega)]. \tag{2.24}$$

这里我们假定溶液足够稀薄使得各个分形周围的流动互不干涉. 从 P 的表达式中我们看出 N/Ω 是分形密度 c_p，于是宏观黏度

$$\eta=\eta_s[1+2.5V_tc_p]. \tag{2.25}$$

不难发现，宏观黏度与实际耗散功率增大的比例相同. 宏观黏度的增加与上节讨论过的渗透压的增加 $\Pi=k_BTc_p[1+V_tc_p/2]$非常相似. 宏观黏度与渗透压二者都正比于分形密度而增加，而每个分形体对这两个量所贡献的增加量都是用某一体积(如 V_t 或 V_v)来表示的. 对于不透明分形，这些体积又都与弥散体积 $4\pi R^3/3$ 同数量级.

少量分形物质使溶液黏度增加的程度同它们使溶液渗透压增加一样显著，如果在某个分形密度 c_p^* 下溶液的渗透率加倍，那么使溶液的黏度增加为原来值两倍的分形密度差不多也就是 c_p^*. 如同我们在前面提到的那样，此一密度即是所谓交叠浓度. 在此一密度下分形之间的距离 $c_p^{-1/3}$ 可与分形体尺度 R 相比拟，而且它们在溶液中的总体积分数 ϕ 与单个分形体内部体积分数 ϕ 也可相比拟. 分形体，包括聚合物在内，是强烈的增黏剂. 我们在本节一开头就提到的日常生活遇到的许多黏稠液体(如机油、瓶装调味酱等)，之所以能长期保持其黏稠性，就是因为其中加入了极少量的聚合物.

本节中，我们了解到分形如何改变液体中的流动与扩散. 在讨论中，我们首先理想化地把分形作为具有固定大小 R 的刚性物体

来处理.尽管也是分形,但聚合物并非刚体,也并非只有一个尺度.当在液体中作布朗运动时,每个聚合物都在不断改变自己的形状和大小.因此,只有它们的平均形状和平均尺度是固定的.只要把尺度 R 用某一适当的平均尺度(比如两个任意选取的单体间的平均距离)代替,我们上面讨论过的有关流动和扩散的规律对聚合物仍然适用.聚合物柔软性的另一个效应是聚合物极易被流动所变形.为了使聚合物保持前面描述过的那些性质,液体的流动必须足够和缓以使得所引起的聚合物变形可以忽略.

通过本节的讨论我们也了解到,同所有不透明分形一样,聚合物也会对液体产生若干特殊效应.它们在液体中产生渗透压和黏性,同时,它们独自地承受流体动力学阻力.这些效应中的每一个都可以用一个特征长度来定量表达.对于渗透压,这个特征长度是热力学半径 R_t,即与聚合物具有同样排除体积的固体球半径.对于黏度,特征长度是黏度半径 R_v.而对于阻力系数(drag coefficient),特征长度是流体动力学半径 R_h.所有这些半径大小都差不多,而且和几何尺度 R 一样都随着分子量 M 以 $M^{1/D}$的规律变化,其中 D 为分形维数.在后面的第4,5两章中,我们还会遇到将一个聚合物的分形维数由随机行走维数2改变为其他维数的效应.但是,由于我们这里所得出的结论适用于任意不透明分形,所以对于那些改变了分形维数的聚合物,这些结论仍然适用.

参考文献

[1] Witten T A. Rev. Mod. Phys., 1998, 70: 1531—1544; http://mrsec.uchicago.edu/~tten/geometric/

[2] Modello M, Yang H J, Roe R J. Simulation at the University of Cincinnati using Cray Y-MP at the Ohio Supercomputer Center. private communication, 1991

[3] Mandebrot B B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982

[4] Hans-Georg Elias, Macromolecules. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1984. 124

[5] Daoud M, Lapp A. J. Phys. Cond. Matt., 1990, 18: 4021—4050

[6] Witten T A, Cates M E. Science, 1986, 232: 1607

[7] Reif F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. New York: McGraw-Hill, 1965

[8] Onsager L. Ann. N.Y. Acad. Sci., 1949, 51: 627

[9] De Gennes P G, Acad C R. Sci. Ser. II, 1982, 295: 1061

[10] Roux S. J. Stat. Phys., 1987, 48: 201

[11] Einstein A. Ann. Physik, 1905, 17: 549; 1906, 19: 371

[12] Happel J, Brenner H. Low Reynolds Number Hydrodynamics, with Special Application to Particulate Media. 2nd edition. Leiden: Noordhoft, 1973

第3章 几率与功[1]

3.1 统计物理

3.1.1 热平衡与玻尔兹曼几率

在前面两章中，我们基本上是以定性或半定量的方式对软物质的总体特性作了比较系统的介绍和讨论.从本章开始，我们准备以更定量一些的方式来对软物质的某些共性开展较深入的讨论.对于这样一种特殊物态的基本规律进行定量研究，必须找到合适的理论工具.前面两章的讨论表明，软物质的各种性质都受到热力学定律支配.热平衡的条件对这些物质的行为有重要的限制.可以说，迄今为止对这些系统的理解，大部分来源于热力学和统计力学定律.在这一节，我们先回顾往后需要用到的一些统计物理原理，并讨论究竟是什么决定了结构流体各无规态的几率.此外我们也将重温一下温度的含义和统计系统做功的能力.

我们将要讨论到的结构流体①包含着多种形式的无规性，其中包括从聚合物链的键角无规性到简单流体中分子的位置无规性等.不过为了讨论方便，先考虑一个简单而又熟识的例子，即稀薄的单原子气体.气体的每个原子具有无规的位置与动量.但是，所有位置和动量的值并非都是等几率的.

为了理解这些无规变量出现的相对可能性，先定义气体系统的位形或微观状态的概念.位形是所有 N 个原子的位置 $\{\boldsymbol{r}_i\}$ 和动

---

① 结构流体特指包含相互连接多原子结构(固态颗粒或大分子等)的液体，包括诸如聚合物、胶体、表面活性剂等.同复杂流体(complex fluid)一样，结构流体是软物质的另一种名称.——编者注

量$\{\boldsymbol{p}_i\}$的集合.为了避免在后面陷入一些难于处理的情况,我们设想这些位置和动量都是分立的,而且分立值的间隔很细.这样做很自然,因为在任何情况下所测得的坐标与动量值只有有限精度.因此,系统全部的无规性便由相对几率$f(\{\boldsymbol{r}_i\},\{\boldsymbol{p}_i\})$来描述.我们用简洁的符号$c$来表示任意系统中的一个给定位形.位形$c$有一个相对几率$f(c)$,对$f(c)$归一化就可以得到绝对几率:$p(c)=f(c)\Big/\Big(\sum_c f(c)\Big)$.由于$f$只是相对几率,在它上面乘上一个独立于$c$的常数绝对不改变其意义.任意两个$f$,如果其比例为常数,则显然是等价的.

原则上可以把系统,如这里的气体系统,设置在一个特定位形c上,或让其具有任意特定的分布$f(c)$.但是,一般而言,系统并不会停留在其初始分布上.以气体系统为例,由于气体中原子的运动与碰撞,粒子的坐标和动量不断发生变化.因此,随着时间的推移,几率$f(c)$通常总是离开初始分布而发生变化,直至最后到达一个稳恒分布$f(c)$.这一稳恒态叫做平衡态.

孤立在一个容器内的气体是一个封闭的力学系统.如果初始位形为c,随着时间的推移,它可以演化为很多其他位形.但是也存在很多系统演化不到的位形.一个直接的原因是能量守恒.由于气体的总能量E守恒,系统被限制在与初始位形具有相同能量的位形c',即$E(c')=E(c)$的位形内.也就是说,除非$E(c')=E(c)$,否则$f(c')=0$.对很多系统来说,这是对位形c'的唯一限制.具有恰当的能量的所有位形,系统都可以到达.统计力学的假设是,在孤立系统中所有这些可以到达的状态是等几率的.可以证明,趋向均匀分布的弛豫可以在很宽的条件下发生.我们假定以后所要研究的系统都具有这种性质.这也就是说,假定我们所研究的系统处于热平衡.

孤立系统的这一特性导致系统组成部分的一个有趣行为.以气体系统为例,可以推断单个原子的坐标和动量的几率.稀薄气体

中，质量为 m 的单个原子具有清晰定义的能量 ε：$\varepsilon=p^2/2m$. 因为原子间的偶然碰撞可以引起能量交换，此一能量并不守恒. 有碰撞时，原子的总能量并不只是以上公式所表示的动能. 但是，当气体越来越稀薄时，这一公式也变得越来越准确.

在此情况下，我们可以推断像原子这样的子系统的平衡分布. 这些子系统是大孤立系统的一小部分. 子系统有它自己的位形 c 的集合，每一位形有其相对几率 $f(c)$. 我们考查有确定能量 $E(c)$ 的子系统，并假定这一能量不受子系统以外的因素的影响，就像稀薄气体中的原子的情况一样. 在这些条件下，可以证明：

(a) 凡具有相同能量的位形，其相对几率是一样的（和孤立系统的位形一样）；

(b) 具有不同能量的位形的相对几率以指数方式依赖于二者间的能量差，即有

$$f(c)/f(c')=\exp([-E(c)+E(c')]/e_0).$$

几率之所以有这样的指数行为，是因为：

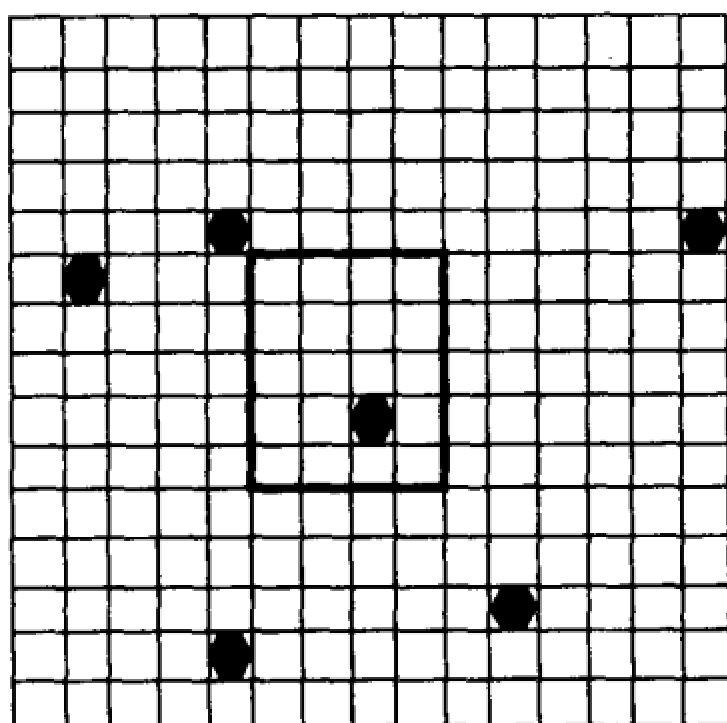
(a) 要求整个系统具有固定的总能量；

(b) 假定子系统只是整个系统的无限小的部分.

下面给出的问题 3.1 将以一种简化的方式说明如何根据上述两个要求得出指数分布.

问题 3.1　证明玻尔兹曼分布的正确性

以上的正文已经指出，热平衡系统处于能量为 $E(c)$ 的位形 c 中的几率按 $\exp(-E(c)/e_0)$ 的方式变化. 这对于一个封闭的无规系统中的微小子系统的任何守恒量都成立. 为了说明这一点，考虑以下取自科学与工业博物馆的例子. 考虑含有 $U=1\,000\,000$ 格子的 1000×1000 的网格，并将其中包括 $V=10\,000$ 格子的部分视为子系统.（上面的示意图把网格数大大减少了，不过它仍可用来代表这个系统. 图中给出的是系统中的一个普通的位形. 图中心的长



方形是子系统.) $N=1000$ 的固定数目的全同球随机地分布在系统内.(固定数目的 N 个球对应于固定的总能量.就像系统内不同的等分能量不可区分一样,这里的球也是不可区分的.每个格子可以容纳多个球.)列举 V 个格子内每个格子的球的数目,就可以确定子系统的一个 k 球位形 c_k.我们把 $p(c_k)$ 定义为含 k 个球的子系统具有位形 c_k 的几率.它是在子系统已选取位形 c_k 后整个系统的全部可能位形的一个分数.我们定义除去子系统后系统剩余部分(含 $N-k$ 个球)的位形为 d_{N-k},于是有 $p(c_k)=$ 常数 $\left[\sum_{d_{N-k}} 1\right]$,亦即子系统的某一给定位形的几率,可以由与它相容的所有可能的系统位形 d_{N-k} 的数目给出.(显然,子系统中含 k 个球的任何位形的几率都是相同的.)以下为了简单起见,假设 $k \ll N$ (子系统很小)及 $N \ll U$ (系统稀薄).

(a) 对于系统外面部分(即"热库")的一个给定的 m 球位形多加一个球,可以组成多少个 $(m+1)$ 球的位形?

(b) 从 $(m+1)$ 球的"热库"位形中移去一个球,可以形成多少个 m 球位形?

(c) 证明比例 $p(c_{k+1})/p(c_k)$ 与 k 无关.(不必具体计算 $\sum_{d_{N-k}} 1$ 就可计算这一比例.因为 $\sum_{d_{N-k}} 1$ 的计算繁杂得可怕.)这一比例是什么?

(d) 证明 $p(c_k)$ 具有 $p(k=0)\exp(-k/\text{常数})$ 的形式,并求出常数.

系数 e_0 显然是分布的一个重要参数. 很清楚,若能量 $E(c')$ 比 $E(c)$ 大好几倍 e_0,则位形 c' 的几率比位形 c 的几率小得多. 系数 e_0 不仅是子系统(气体的原子)的特性,同样也是整个系统的特性. 为了看出这点,可以定义一个新的子系统,它包含两个原来的子系统(例如具有位形 c 和 d 的两个气体原子). 合并系统的位形由两部分的位形 (c,d) 来确定. 它的能量是两部分的和,即有 $E=E(c)+E(d)$. 它的几率也必定是指数分布:

$$f(c,d) = \exp([-E(c) - E(d)]/e_1),$$

其中 e_1 为某个特征能量. 合并的子系统的几率必须与原来的两个子系统的几率相容,因此简单系统的系数 e_0 与合并系统的系数 e_1 必定有一个关系: 容易发现,e_0 一定要与 e_1 相等.

我们利用合并系统的 $f(c,d)$ 来计算简单子系统某位形 $\tilde{c}$ 的相对几率,就可以看出这一点. 显然,简单子系统位形 $\tilde{c}$ 的几率为所有合并位形几率求和,即要求几率

$$f(\tilde{c}) = \sum_d f(\tilde{c},d),$$

利用 $f(c,d)$ 的玻尔兹曼公式,

$$f(\tilde{c}) = \exp(-E(\tilde{c})/e_1)\sum_d \exp(-E(d)/e_1).$$

上式中带有求和号的那个因子是与 $\tilde{c}$ 无关的常数,因此对相对几率没有影响. 把 $f(\tilde{c})$ 与原来的公式 $\exp(-E(\tilde{c})/e_0)$ 作比较,就可以看出,只有 $e_0=e_1$,两者才会相同.

推广以上的推理,我们立即看出,同一孤立总系统的任何两个(微小的)子系统,其系数 e_0 都有相同的值. 分析 e_0 对系统热力学特性的影响,可以推断出 e_0 实质上就是绝对温度 T,亦即 $e_0=k_BT$. 按照本章后面问题 3.3 的思路可以建立 e_0 与 T 的此一联系. k_B 只是常用温度单位(早在温度与能量间的关系被完全接受之前已经确定)与常用能量单位之间的转换因子. 我们可以直接用能量单位来表示温度而避免使用这一常数. 对于我们正在和将要讨论的物理系统来说,温度几乎总是室温——300 K. 以常用的能量单位来表示,这一温度约等于(1/40) eV.

这些结论是19世纪由玻尔兹曼首先提出的.现总结如下:任何与巨大的"热库"系统有微弱相互作用的子系统,在平衡时必然有一作为热库特性的"温度"T.子系统位形c的相对几率取

$$f(c)=\exp(-E(c)/T) \tag{3.1}$$

的形式.以后我们常常把它称做"玻尔兹曼原理",并把(3.1)式称做玻尔兹曼几率.

子系统的温度与其做功的能力间的关系是统计力学的一个重要部分.为了温习这一关系,我们考虑一个具体的例子,即容器中在均匀引力场作用下的一个原子.引力场对原子的作用力为常力mg,并引起势能mgz,其中z为原子离开容器底部的垂直距离.按照玻尔兹曼原理,我们把这一原子作为子系统,其位于高度z的相对几率为$f(z)=\exp(-mgz/T)$①.由此我们立即就能得到原子的平均高度,

$$\langle z\rangle=\int_0^{\infty}\mathrm{d}z\cdot zp(z)=\int_0^{\infty}\mathrm{d}z\cdot f(z)z\bigg/\left(\int_0^{\infty}\mathrm{d}zf(z)\right).$$

经过简单的积分,我们得到

$$\langle z\rangle=T/mg. \tag{3.2}$$

问题3.2 胶体颗粒的沉降

虽然铁的密度是水的10倍,但可以用金属铁来制成水中的胶体颗粒.如果颗粒很大,在引力作用下颗粒会下沉到容器底部.

(a) 在水溶液中,如要使颗粒的平均高度为1 cm,颗粒的质量应为多少?请用原子质量单位(6.023×10^{-23} g)给出答案.

(b) 在这个例子中,颗粒有多大的半径?

---

① 这里子系统只包含原子的高度坐标z.我们无需了解其他位形变量(如原子的动量),就可知道与给定高度相关的能量,因此我们可以利用高度坐标为子系统.当然,从完整的位形几率$f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)$入手来求几率$f(z)$,也是完全正确的.但是像上述有关(c,d)的例子一样,其他变量的影响只是给$f(z)$乘上一个无关紧要的常数.

显然，引力场中原子的平均高度受到温度 T 和引力场 g 两个因素的影响. 如果将 g 略为增加一点，我们将对系统做功 $-mg\delta z$. 此一涨落功很难有任何实验意义，但平均做功 $\delta W \equiv -mg\delta\langle z\rangle$ 却是有明确定义的.

因此，某一外来因素将 g 从 g_1 变到 g_2 所做的功 ΔW 便是 $\int_{g_1}^{g_2}\delta W$. 将 $\delta\langle z\rangle$ 写做 $\frac{\mathrm{d}\langle z\rangle}{\mathrm{d}g}\delta g$，或 $-(T/mg)\delta g/g$，有

$$\Delta W = \int_{g_1}^{g_2} mg(T/mg)\mathrm{d}g/g = T\log(g_2/g_1) = T\log(\langle z_1\rangle/\langle z_2\rangle). \tag{3.3}$$

所以举这个例子，是为了提醒大家注意以下几点：

(1) 热平衡的系统由于热涨落而对其周围环境有作用力；

(2) 可以使得系统做功或对系统做功；

(3) 所做的功可以用玻尔兹曼几率 $f(c)$ 计算出来.

因为对系统所做的功是可以回收的(如将 g 恢复到其初始值)，因此对系统所做的功代表一种储存的能量.

3.1.2　热平衡系统的可回收功与自由能

玻尔兹曼几率还有其他一些进一步的应用，例如用来计算比较复杂的几率. $f(c)$本身给出一个特定位形 c 的几率. 有些时候，想要知道涉及多个位形的几率，例如在含有两个胶体颗粒的液体中，常想知道的是颗粒以位移 $\boldsymbol{r}$ 分开的几率. 一般而言，与两个颗粒分开 $\boldsymbol{r}$ 相对应的液体位形很多，而这些位形的数目与距离 r 有关. 溶剂的分子紧靠并包围着颗粒，因而在颗粒附近的溶质分子排列发生改变. 当两个颗粒靠近时，颗粒的“影响球”(spheres of influence)重叠. 在重叠范围内，溶剂分子要同时适应两个颗粒，而非仅适应单独一个颗粒. 这就改变了液体粒子的排列或位形的数目. 图 3.1 即为显示此类效应的示意图. 要求出两个颗粒距离为 r 的几率，便要将对应于这一距离的液体中的所有位形的几率加起来. 以

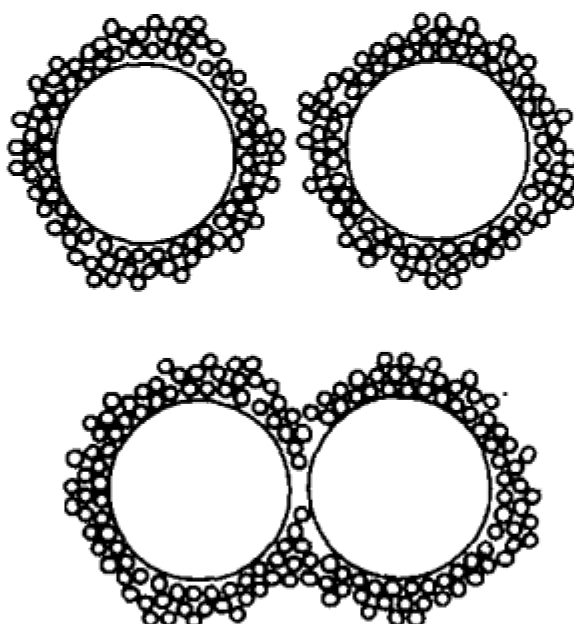


图 3.1 被溶剂分子包围着的两个胶体颗粒

此一示意图只绘出了颗粒附近的溶剂分子. 上图表示两颗粒相距很远时,一个颗粒对紧靠着另一个颗粒的溶剂分子的影响很小. 下图表示当两颗粒靠近时,溶剂分子的原有排列被搅乱了.

c_r 表示这些位形的子集,则除了一个归一化因子外,所求几率为 $\sum_{c_r} f(c_r)$. 当两个颗粒离开很远时,紧靠着一个颗粒的溶剂并不受另一个颗粒附近溶剂的影响,于是几率为一个常数. 为了方便,利用归一条件,令这常数为 1. 所求的相对几率则称为"对分布函数" $g(r)$,于是我们有

$$g(r) \equiv \sum_{c_r} f(c_r) \Big/ \sum_{c_\infty} f(c_\infty). \tag{3.4}$$

随着两个颗粒从无限远处逐渐趋近,对分布函数 $g(r)$之值既可能从 1 开始不断增加,也可能由 1 开始逐步减少,是增是减完全依赖于胶体颗粒和溶剂的性质. 为了理解这种变化的物理意义,我们可以把溶液与最简单的两粒子系统作比较. 两个假想粒子单独在真空中以势场 $U(r)$相互作用,设 $U(r)$在 r 趋近无穷时为零. 求出这一系统的 $g(r)$非常容易,因为与给定的 r 相对应的位形 c_r 很简单. 对所有 c_r 求和等于让两粒子的质心点走遍全空间所有可能的点. 因为质心点可取位形的数目与 r 无关,所以在 $f(c_r)$内与 r 有关的量只是 $e^{-U(r)/T}$. 因此,

$$\sum_{c_r} f(c_r) = (\text{常数})\mathrm{e}^{-U(r)/T}, \tag{3.5}$$

从而

$$g(r) = \mathrm{e}^{-U(r)/T}. \tag{3.6}$$

解释我们所讨论的胶体系统的几率 $g(r)$ 的方法之一是与上述简单的系统的 $g(r)$ 作比较. 我们总可以找出某个 $U(r)$ 使得简单系统的 $g(r)$ 与真实系统的一致. 比较这两个系统的 $g(r)$，不难发现，要使它们相等，$U(r)$ 要选取为真实系统的

$$-T\log(g(r)) = -T\log\Big(\sum_{c_r} f(c_r)\Big).$$

这样选取 U 后，如果仅从几率考虑，简单系统与真实系统等价. 现在我们来看胶体系统中两个颗粒 $g(r)$ 增大或减小的究竟有什么含义. 如果 $g(r)$ 从 1 增加，则系统的 U 为负值，一对颗粒犹如以吸引力互相作用. 相反，若 $g(r)<1$，一对球犹如相互排斥.

值得注意的是，等效吸引或排斥作用不单只描述两个系统的几率，并且还描述它们做功的能力. 在简单系统中，将两粒子从无穷大距离移到距离为 r 所需要的功为 $U(r)$. 在真实系统中，相对应的功就不是这么容易推导. 因为当 r 变化时，系统中很多其他部分同时随着改变. 不过我们可以间接地算出系统储存的能量. 想象在 x 方向用外力 F 将两颗粒拉开.（这一间接方法在 $U(r)$ 为吸引作用且大于 T 时较为容易想象，因为在此情形下两颗粒靠近的几率很大.）通过稍微加大 F 而引起 $\langle x\rangle$ 增加，我们可以对系统做可回收功. 此时相应的元功 δW 为 $F\delta\langle x\rangle$，与前述重力场的例子一样，要找出相应于改变 F 所做的功，只要求 $\langle x\rangle$ 的改变即可. 外力通过微观能量 $E(c)$ 影响系统，这里 $E(c)$ 可表示为 $E_0(c)-Fx$，其中 $E_0(c)$ 是未施加外力前位形 c 的能量.

计算 $\langle x\rangle$ 时要对所有位形 c 作平均. 比较方便的办法是采取两个步骤来进行平均. 首先把与给定位移 $\boldsymbol{r}$ 相对应的全部位形 c 加起来，然后再对 r 求和（积分）：

$$\langle x\rangle=\frac{\int \mathrm{d}^3r\cdot\sum_{c_r}f(c_r)x}{\int \mathrm{d}^3r\cdot\sum_{c_r}f(c_r)}.\tag{3.7}$$

将 $f(c_r)$写成 $\exp(-E_0(r)/T)\exp(Fx/T)$，并且注意到

$$\sum_{c_r}\exp(-E_0(r)/T)=g(r)\sum_{c_\infty}\exp(-E_0(\infty)/T),\tag{3.8}$$

即可以将$\langle x\rangle$用对分布函数 $g(r)$表示为

$$\langle x\rangle=\frac{\int \mathrm{d}^3r\cdot xg(r)\exp(Fx/T)}{\int \mathrm{d}^3r\cdot g(r)\exp(Fx/T)}.\tag{3.9}$$

值得注意的是，在表达式(3.9)中我们所需的$\langle x\rangle$可以完全由 $g(r)$来表达. 因此，两个具有相同 $g(r)$的系统便有相同的$\langle x\rangle$，从而有相同的由给定的外力 F 储存于系统内的功.

如前所述，由于可以通过选取 U 使简单系统的 $g(r)$与真实系统的 $g(r)$完全相同，因此这两个系统在给定微扰下所储存的能量也相同. 也就是说，真实系统储存的能量与一个势能为

$$U(r)=-T\log\Big(\sum_{c_r}f(c_r)\Big)$$

并且没有其他自由度的简单系统所储存的能量一样. 特别是，在真实系统中将颗粒距离从 r_1 改变到 r_2 所需的功与在简单系统中使两个粒子距离作相同变化所做的功也完全相同，其具体表达式为

$$U(r_2)-U(r_1)=-T\Big[\log\Big(\sum_{c_{r_1}}f(c_{r_1})+\log\Big(\sum_{c_{r_2}}f(c_{r_2})\Big)\Big].\tag{3.10}$$

$U(r)$称为“平均力势”，它是一种自由能.

热平衡系统的自由能 $\mathscr{F}$ 的定义是

$$\mathscr{F}\equiv-T\log\Big(\sum_{c}f(c)\Big).\tag{3.11}$$

由上述胶体颗粒的例子可知，自由能表示一个系统的做功能力. 如果系统中的某个固定的坐标(例如 $\boldsymbol{r}$，$\boldsymbol{r}$ 在 $\sum_{c_r}$ 中是不变的)发

生了改变,外界所做的功便等于 $\mathscr{F}$ 的改变①,②. 为了令 $\mathscr{F}$ 有确定的值,必须选取一种合适的方法将 $f(c)$ 归一. 我们采用 $f(c)\equiv \exp(-E(c)/T)$ 的惯例,即在指数因子前不要任何任意常数. 这相当于在 $E(c)$ 中加了一个可加常数. 只要把 $E(c)$ 的零点选定(这一选择是任意的), $f(c)$ 以及系统自由能 $\mathscr{F}$ 就都有了明确定义. 采用此一惯例后,如果系统只有一种位形,则系统自由能 $\mathscr{F}$ 等于系统在该位形下的能量 $E(c)$.

如果某一外场(比如我们前面讨论过的胶体系统中的力 F)发生改变,引起这一变化所需的功也可以用自由能来表示. 利用前面给出的 $\langle x\rangle$ 的表达式(3.7),很容易求得该胶体系统的功. 首先 $\langle x\rangle$ 可以用 $\mathscr{F}$ 来表示,实际上

$$\langle x\rangle = -\,\mathrm{d}\mathscr{F}/\mathrm{d}F. \tag{3.12}$$

下面我们来证明这个等式. 由 $\mathscr{F}$ 的定义可知

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{F}}{\mathrm{d}F} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}F}\left[-T\log\left(\sum_c f(c)\right)\right] = -T\,\frac{\sum_c \mathrm{d}f(c)/\mathrm{d}F}{\sum_c f(c)}.$$

---

① 在热力学教科书中,常按照子系统可以与外界环境交换什么来将自由能分类. 不同的自由能用不同的符号代表. 当子系统与外界只交换能量时,对应的是亥姆霍兹(Helmholtz)自由能 $\mathscr{F}$. 不过,在所有情况下,自由能都是 $-T\log\left(\sum_c f(c)\right)$.

② 在宏观系统中,通常只对不增加系统内能 $\langle E\rangle \equiv \sum_c E_c f_c \Big/ \sum_c f_c$ 的那部分做的功有兴趣. 对于孤立系统来说,为了保持能量守恒,做功必须等于 $\langle E\rangle$ 的变化. 但是,对于一个可以与热库交换能量的子系统,外力做功时所增加的能量可由子系统传递到热库. 这样传到热库的能量便是热量. 传递的热量 δQ 由 $\delta Q=\delta W-\delta\langle E\rangle$ 给出. 可以证明,如同自由能一样,此一热量也可以用相对几率 f_c 表示. 具体说来, $\delta Q=-T\delta S$,其中熵 S 的表达为

$$S = -\sum_c p_c \log p_c,$$

p_c 为归一化的几率 $f_c\Big/\left(\sum_c f_c\right)$. 熵是量度系统无规程度的一个量. 这一小节内很多的概念可以用使熵极大化的方式来表达. 熵是统计力学中的一个重要概念,为了简化表达,这里避免使用熵.

由于 $f(c)=\exp[(-E_0(c)+Fx)/T]$，导数 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}F=xf(c)/T$. 因此

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{F}}{\mathrm{d}F}=-\frac{\sum_c xf(c)}{\sum_c f(c)}\equiv-\langle x\rangle.$$

当改变 F 时，所做总功的一部分是相应于位形能量 $E(c)$ 中包含 F 本身的 Fx 那一项. 所以，所做功并不正好就等于自由能 $\mathscr{F}$ 的改变. 因此，我们考虑使用原函数 $\mathscr{F}$ 的勒让德(Legendre)变换 $\mathscr{F}+F\langle x\rangle=\mathscr{F}-F\mathrm{d}\mathscr{F}/\mathrm{d}F$ 来代替 $\mathscr{F}$. 考虑当力改变一个小量 δF 时这个变换量的改变. 利用 $\delta\mathscr{F}=\mathrm{d}\mathscr{F}/\mathrm{d}F\delta F=-\langle x\rangle\delta F$，我们得到

$$\delta(\mathscr{F}+F\langle x\rangle)=-\langle x\rangle\delta F+(\langle x\rangle\delta F+F\delta\langle x\rangle). \quad (3.13)$$

上式等号右边头两项互相抵消，最后一项正好是元功 δW.

问题 3.3 理想气体的自由能

考虑高度为 h 的圆柱体中的质量为 m 的单原子理想气体. 原子可以与温度为 T 的外界交换能量. 引力的影响可忽略. 圆柱体的高度能用活塞来调节. 该系统的相对几率 $f(c)$ 可写为

$$f(x,y,z,p_x,p_y,p_z).$$

(a) 求函数 $f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)$. 请采用玻尔兹曼归一化：$f(c)=\mathrm{e}^{-E(c)/T}$. 对于自由能的计算这是恰当的归一化方法.

(b) 当圆柱体高度从 $h/2$ 变为 h 时，f 如何改变？(f 对 p_x，p_y，p_z 的依赖关系是否有改变？)

(c) 自由能 $\mathscr{F}$ 的定义是 $-T\log\left(\sum_c f(c)\right)$. 找出当圆柱体高度从 $h/2$ 变为 h 时，自由能的变化. 这可以用

$$-T\log\left[\sum_{c_h}f(c_h)\Big/\sum_{c_{h/2}}f(c_{h/2})\right]$$

来表示.

(d) $\mathscr{F}$ 变化的原因是使圆柱体高度变化过程中所做的功，因此必定有大小为 $-\mathrm{d}\mathscr{F}/\mathrm{d}h$ 的力作用在活塞上. 用 T 和 h 表示这个力.

(e) 此外，可以利用常用的压强 p 的理想气体公式，即 $pV=NT$（此处 $N=1$），求出该力. 把从 p 求得的力与(d)中得到的结果作比较. 可以假定活塞横截面积为 A.

本问题证明了常用的温度 T（它由理想气体的状态方程定义）与玻尔兹曼原理中出现的 T 之间的关系.

在改变微观能量 $E(c)$ 对系统做功情况下，可以反复使用上述的推理方法. 我们一般可以把能量写成 $E_0(c)-by(c)$ 的形式，其中 $y(c)$ 是任一个位形的函数，"场参数" b 是要改变的参数. 用 $\mathscr{F}_b$ 表示与场有关的系统的自由能. 在这些情形下，经勒让德变换的自由能 $\mathscr{F}_b-b\partial\mathscr{F}_b/\partial b$ 扮演着能量的角色. 改变 b 所做的功等于 $\mathscr{F}_b-b\partial\mathscr{F}_b/\partial b$ 的变化. 在很多情形下这一推算功的方法非常有用.

3.1.3 格气①

称为"格气"(lattice gas)的热力学模型就是一个例子[2]. 格气模型中，具有 V 个离散格点的点阵中分布着 N 个粒子. 列出被占据的格点就可以标记位形. 每个格点只能被一个粒子占据（因此，N 不能大于 V）. 我们用"体积分数" $\phi\equiv N/V$ 来表示粒子的密度. 最简单的格气没有考虑能量，于是 N 个粒子在 V 个格点上所有的排列都是等几率的，因此自由能为 $-T\log\left(\sum_c 1\right)$. 数出所有可能的排列 c 是组合数学上的一个很繁杂的问题. 我们可以采用上一段所述的间接计算方法来避免这个麻烦. 通过施加一个允许改变 ϕ 的

---

① "格气"模型是 1952 年由李政道与杨振宁在讨论气-液相变时首先提出的[2]. ——编者注

外场使系统发生变化，计算改变 ϕ 所做的功就可推算出自由能.

我们集中注意力考查点阵中的一个格点，它被粒子占据的几率是 ϕ. 为了考虑使该格点空置时所需做的功，引入格点能量 $E=\mu\phi$（通常把场参数 μ 称为化学势），计算当存在能量 μ 时单个格点的自由能. 如果该格点是空的，能量为零；如果该格点被占据，则能量为 μ. 在这两种位形上求和，就得到自由能 $\mathscr{F}_\mu=-T\log(1+e^{-\mu/T})$. 如前所述，$\mathscr{F}_\mu$ 的导数应该给出 ϕ 的平均值，即有 $\langle\phi\rangle=-\mathrm{d}\mathscr{F}_\mu/\mathrm{d}(-\mu)=\mathrm{d}\mathscr{F}_\mu/\mathrm{d}\mu$.（将能量 μ 与前面的力场 F 或 b 相比较，可以看到这里 $-\mu$ 扮演着前面场 F 或 b 的角色.）由

$$(\mathscr{F}_\mu-(-\mu)\mathrm{d}\mathscr{F}_\mu/\mathrm{d}(-\mu))=\mathscr{F}_\mu-\mu\langle\phi\rangle$$

的变化就能得到改变 $\langle\phi\rangle$ 所需的功，经计算有

$$\langle\phi\rangle=\frac{\mathrm{d}\mathscr{F}_\mu}{\mathrm{d}\mu}=\frac{e^{-\mu/T}}{1+e^{-\mu/T}}=\frac{1}{1+e^{\mu/T}}. \tag{3.14}$$

因此经勒让德变换后的能量为①

$$\mathscr{F}_\mu-\mu\langle\phi\rangle=-T\log(1+e^{-\mu/T})+\mu/(1+e^{\mu/T}). \tag{3.15}$$

从方程(3.15)解出 μ，即有

$$e^{\mu/T}=1/\langle\phi\rangle-1 \tag{3.16}$$

或

$$\mu=T\log(1/\langle\phi\rangle-1)=T\log(1-\langle\phi\rangle)-T\log(\langle\phi\rangle). \tag{3.17}$$

这样就可用 $\langle\phi\rangle$ 来表示这一经过变换的能量. 同样地，也能用 $\langle\phi\rangle$ 表示 $\mathscr{F}_\mu$：

$$\mathscr{F}_\mu=-T\log(1-1/[\langle\phi\rangle^{-1}-1])=T\log(1-\langle\phi\rangle). \tag{3.18}$$

---

① 因为格气没有内能 $\langle E\rangle$，改变 $\langle\phi\rangle$ 所做的功全部转化为热量（见第 54 页注释②）. 因此自由能 $\mathscr{F}$ 正比于热量，亦即正比于熵 S：$\mathscr{F}=-TS$，从而格气每格点的熵为 $-\phi\log\phi-(1-\phi)\log(1-\phi)$. 由于 ϕ 是每格点被占据的几率，上述方程与熵的一般公式 $S=-\sum_c p_c\log p_c$ 是一致的.

因此有

$$\mathscr{F}_\mu - \mu\langle\phi\rangle = T\{\log(1-\langle\phi\rangle) - [\log(1-\langle\phi\rangle) - \log(\langle\phi\rangle)]\langle\phi\rangle\}. \tag{3.19}$$

上式可简化为

$$\mathscr{F}_\mu - \mu\langle\phi\rangle = T[\langle\phi\rangle\log(\langle\phi\rangle) + (1-\langle\phi\rangle)\log(1-\langle\phi\rangle)]. \tag{3.20}$$

此一变换后的自由能可以给出单格点系统中改变$\langle\phi\rangle$所做的功. 对于含 V 个格点的系统,以上推理也同样适用. 因为系统总能量就是各格点能量之和,在各格点上对 c 求和是相互独立的. 因此 V 乘以前面算出的单格点的能量,就得到自由能 $\mathscr{F}_\mu$.

综合上述结果,将平均体积分数从零变为$\langle\phi\rangle$时需对每格点做的功即为(3.20)式等号右边所给出的量. 当格点数目 V 很大时,实际的体积分数 ϕ 与平均值$\langle\phi\rangle$可任意地接近. 因此,在大的格气系统中将 ϕ 从零变到确定值 ϕ,每格点所需的功 W 为

$$W = T[\phi\log(\phi) + (1-\phi)\log(1-\phi)]. \tag{3.21}$$

但是我们知道,使系统的一个坐标发生变化所做的功等于其自由能 $\mathscr{F}$ 的变化. 因此体积分数为 ϕ 的格气中,每格点的自由能为

$$\mathscr{F}/V = T[\phi\log(\phi) + (1-\phi)\log(1-\phi)]. \tag{3.22}$$

很明显格气与理想气体有很大的差异. 在理想气体中,粒子可以占据任意位置而不受其他粒子的影响. 在格气中,粒子绝对不能占有已被其他粒子占据的格点. 在稀薄极限下,单个粒子在大体积 V 中所占体积分数 ϕ 是 $1/V$. 从方程(3.22)得到极限形式下格气的自由能为 $\mathscr{F} = -T\log(V)$. 与前面处理理想气体的问题相似. 在这一极限下,方程(3.22)等号右边的第二项可以忽略. 但随着体积分数 ϕ 的上升,这一项会变得越来越重要,它使格气的自由能大于理想气体的自由能. 在 $\phi\to 1$ 的另一个极限下,格气自由能重新变小. 由于 $\mathscr{F}(1-\phi) = \mathscr{F}(\phi)$,几乎全部被粒子占满的点阵等价于所剩空格形成的稀薄气体.

3.2 可变形介质引起的相互作用

3.2.1 微扰-吸引定理

在胶体溶液中,胶体颗粒的出现使颗粒周围的液体受到扰动,从而引起液体平衡结构的变化.胶体中的大部分吸引相互作用就来源于液体的这一特性.两物体吸引相互作用中的一种力称为色散力,我们可以把色散力看做是两颗粒之间间隔空间内的涨落电场和磁场的"变形"所引起的.下面的简单推理可说明为什么这些相互作用一般是吸引的.设想在溶液中加入一个粒子,受到粒子扰动的溶剂可通过调整其内部自由度结构的方式对此作出响应.溶剂可通过诸如各向异性溶剂分子变换方向,改变溶剂分子的平均堆积密度或在混合溶剂系统产生浓度涨落等方式实现其内部自由度结构调整.如果颗粒与这些内部自由度中的至少一个有相互作用,则加进颗粒的过程中需要外界做功 W. W 是使系统内部自由度偏离其未加颗粒时的平衡值,达到新结构所需的能量.图 3.2 示意地给出了泡沫橡皮板这种弹性介质的简单变形.放在板上的重物会引起其附近橡皮板表面形变,形变可用离开重物 r 处的表面

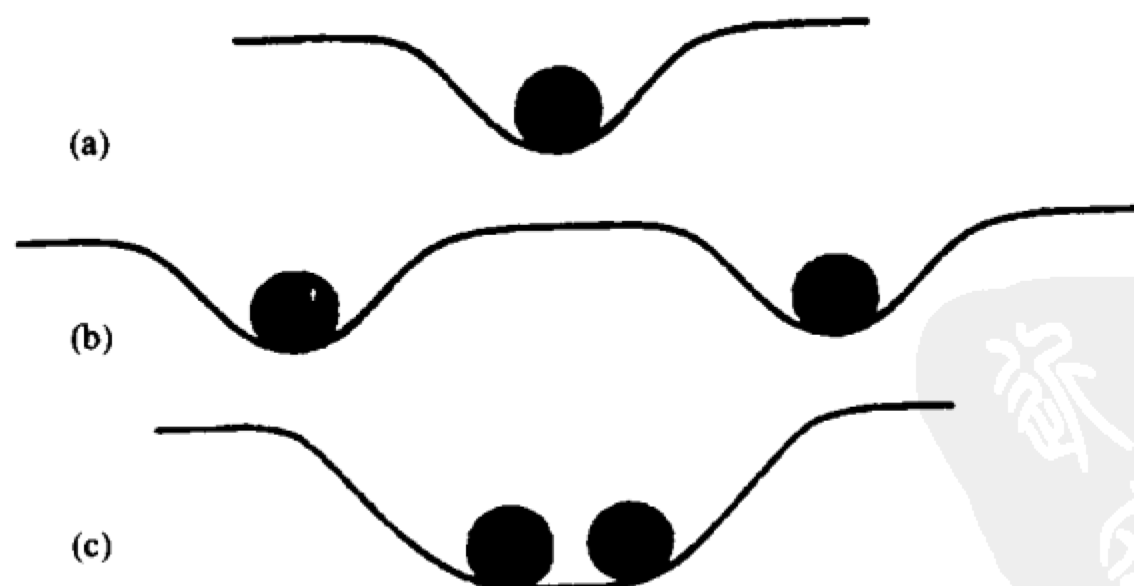


图 3.2 微扰-吸引定理

(a) 可形变介质中的单个粒子,示意图描绘粒子的重量引起表面形变;(b) 同一介质中两个距离很远、互不作用的粒子;(c) 在同一个形变区域内的两个粒子使表面更深地下陷,因而降低了系统的自由能.

位移 $u(r)$ 表示. 在远离重物处,位移随距离以指数方式衰减: $u(r)\rightarrow Ae^{-r/\xi}$. 衰减长度 ξ 只与介质的性质有关,而与施扰物体无关. 加入液体的颗粒经常也以相似方式扰动液体,相应的衰减长度在几埃到几微米之间①.

现在我们试图在介质中加入与第一个颗粒完全相同的另一颗粒,如图 3.2(b),(c)所示. 可以有两种情况发生,取决于两颗粒间的距离 r 大于还是小于衰减长度 ξ. 如果 $r\gg\xi$,两颗粒实际上没有相互作用,引入第二个颗粒仍需要做额外功 W. 但是当 $r\leqslant\xi$ 时,第一个颗粒引起的变形使第二个颗粒占点便宜,亦即放进第二个颗粒($r\leqslant\xi$)所需的额外能量小于 W. 结果在在两个颗粒间产生有效吸引相互作用,这一有效力的力程在 ξ 的范围内. 我们称这一结果为微扰-吸引定理. 它与以下两个假设有关:

(1) 溶剂的变形处于退火极限(annealed limit)下,即溶剂有充分时间达到热平衡.

(2) 可以用标量场来描述溶剂的变形(当变形用矢量场描述时,例如在极化流体中,关联可以在颗粒间引起排斥相互作用). 值得注意的是,颗粒的吸引作用与变形的方向无关.

本小节是通过对一个具体问题的分析,用形象的物理推理引入微扰-吸引定理的. 实际上,可以在较宽的条件下将微扰-吸引定理系统地推导出来. 我们将在下一小节中给出此定理的详细推导.

微扰-吸引定理的另一个例子是悬浮在混合溶剂中的胶体颗粒. 其中的混合溶剂由两种可混合的液体(如卢剔啶(lutidine)和水)组成②. 一般情况下,颗粒表面比较喜欢其中的一种溶剂,于是

---

① 色散力情形下 $\xi\rightarrow\infty$ 时位移衰减方式与此不同,表面位移明显以幂函数而非指数的方式衰减. 电磁辐射的量子——光子的质量为零是产生这一差异的原因.

② 2,6-卢剔啶,即 2,6-二甲基吡啶(2,6 dimethyl pyridine),是化学式为 C_7H_9N 的细小有机分子. 当它与水以 1∶0.345 56 比例混合时,在某一临界温度会发生连续相变,化为富卢剔啶的相和富水的相. 在相变中,成分涨落在远大于分子尺寸的空间范围发生. 卢剔啶-水混合物常被用来研究溶剂中的相分离效应.

就在颗粒周围产生了局域的浓度涨落. 浓度梯度的范围从颗粒起伸延至关联长度 ξ. 当成分与温度接近相分离的条件时，ξ 会变得越来越大. 关于连续相变系统在临界点附近关联长度急剧变大等重要概念，请读者参看关于相变的教科书，例如 Stanley 的专著[3]. 随着关联长度的增大，溶液中的其他颗粒即越来越多地被吸引到溶剂浓度很高的区域. 这是微扰-吸引定理起作用的一个实例. 在混合溶剂的退混合阈值附近，溶剂中的胶体颗粒确实倾向于聚集在一起[4].

3.2.2　微扰-吸引定理的推导

通过具体物理实例我们已经看到，在许多情况下扰动液体的两个物体往往倾向于互相吸引. 在本小节中我们将证明，在相当广泛的条件下这种吸引力的出现甚至是不可避免的[5]. 我们考虑液体中两块面积为 L^2、相距 $2h$ 的全同平行表面. 假设每一表面均扰动了与其紧相邻近的液体，使液体的某一标量性质 ψ 发生变化. 以前面讨论过的物理系统为例，ψ 可以是聚合物或胶体的局域浓度，或者是其化学成分等. 如果表面上的 ψ 受到扰动，表面附近的 ψ 自然也受到扰动. 因此，在从表面起算的所有距离 z 上量 ψ 都受到扰动，形成该量随 z 变化的剖面 $\psi(z)$. 要定量地描述这一剖面，需考虑在液体中扰动 ψ 所耗费的自由能. 自由能的耗费与整个剖面 $\psi(z)$ 有关，亦即它是函数 ψ 的泛函，我们用 $W[\psi]$来表示. 每个表面在表面处对 ψ 的影响也可作为对自由能的贡献来处理，表示为 $V(\psi_s)$，其中 ψ_s 是 ψ 在表面上的取值.

任何热力学系统趋向平衡时其自由能取极小，因而使总自由能泛函

$$\mathscr{F}/L^2 \equiv W[\psi(z)] + 2V(\psi_s)$$

取极小的 ψ 剖面必是 $\psi(z)$. 泛函中第一项是使 ψ 偏离系统未被扰动前平衡值 ψ_0 所需做的功. 因此当 $\psi(z)=\psi_0$ 时，$W=0$. ψ 偏离 ψ_0 的任何变化皆需要做正功. 当然，自由能 $W[\psi]+2V(\psi_s)$与表面间

的距离 $2h$ 有关,分开两个表面所需的功正好是自由能的改变.

对很多液体来说,只要 $\psi(z)$ 变化得足够缓慢,非均匀剖面 $\psi(z)$ 所对应的自由能 W 都具有简单的形式. 这时,起作用的只是 $\psi(z)$ 及相邻区域的 ψ 之差. 也就是说,每一区域内自由能的耗费只与 ψ 的梯度 $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}z$ 有关. 因此除了这一梯度效应外,在一个区域内考虑扰动 ψ 所做的功时,可以把 ψ 当做空间上的一个常数来处理. 也就是说, $W[\psi]$ 的形式为

$$W[\psi] = 2\int_0^h \mathrm{d}z \cdot w(\psi(z)) + \frac{1}{2}m(\psi(z))\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}z}\right)^2, \quad (3.23)$$

其中 $w(\psi)$ 是从 ψ_0 均匀地变化到 ψ 所需的单位体积自由能. 我们只对系统的左半边作积分,因为系统的右半边给出同样的贡献. 假定 ψ 的变化足够缓慢,因而可以忽略梯度 $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}z$ 的高阶项[①]. 系数 m 一般可能依赖于 ψ 的局域值. 在后面的第 5 章中讨论亚浓聚合物溶液时我们还会遇见这种"平方梯度"形式的自由能[②].

浸在平方梯度介质中的两个全同表面在远距离下也是互相吸引的,而且单位面积吸引力就等于系统中心平面处的局域能量密度 w_m. 为了说明这一点,我们使两表面间的距离增加 $2\Delta h$ 的小量,并考查自由能的变化 $\Delta\mathscr{F}$. 可分两步来实施这一过程: 第一步,在保持原剖面 ψ 不变的条件下使表面间的距离增加. 为此,把系统间距离增加 $2\Delta h$,令距左右两平面各为 h 的范围内原剖面保持不变,将新增出来的中点平面两侧各为 Δh 距离的窄缝上的 ψ 值取为原中点值 ψ_m. 第二步,在间距增加的范围内调节 ψ 场使 $\mathscr{F}$ 取极小.

在第一步中, $\mathscr{F}$ 的改变量为 $2\Delta h L^2 w_m$. 由于这里的 ψ 是常数,与梯度有关的能量为零. 在第二步中, ψ 在原来的区域和新增的窄

---

① 这里没有梯度的线性项. 在坐标系统中以 $-z$ 取代 z 时,这样的项并非保持不变. 自由能密度必须独立于坐标系,于是就排除了这一项.

② 与聚合物溶液的情况一样,具有此形式自由能的液体,涨落着的平衡函数 $\psi(z)$ 中有空间关联. 这关联在空间上以指数方式衰减,衰减长度 ξ 由 $\xi^2 \approx \left.\frac{2\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}\psi^2}\right|_0 \Big/ m(\psi_0)$ 给出.

缝区域内皆有变化. $\mathscr{F}$ 在窄缝区域中的变化是二阶量,因为它是小变化 $\Delta\psi_m$ 与小间距 $2\Delta h$ 的乘积. 由 $0\sim h$ 的原有区域中的剖面,是 $d\psi/dz$ 在 h 处为零的约束条件下使 $\mathscr{F}$ 取极小. 因为 h 处于原来整个系统的中点,故该导数为零. 要看改变后的系统中 ψ 如何变化,先在无约束的情况下,确定 $0\sim h$ 之间的最优剖面. 此时我们允许 $d\psi/dz|_h$ 自由变化. 但在平方梯度介质中,$d\psi/dz|_h$ 的最优值为零. 为验证此一结果,将区间[0,h]划分成右端点分别为 $z_1,z_2,\cdots,z_k=h$ 的 k 个相等间隔(k 为任意整数),在每个间隔区间内相应的 ψ 值分别为 $\psi_1,\cdots,\psi_k$. 总自由能 $\mathscr{F}$ 为各区间贡献的总和. 为使 $\mathscr{F}$ 在第 i 区间取极小,我们只需调节 ψ_i 和 ψ_{i-1}. 只有最后的区间涉及 ψ_k,该区间内的自由能为

$$\frac{h}{k}w(\psi_{k-1})+\frac{h}{k}m(\psi_{k-1})(\psi_k-\psi_{k-1})^2\left(\frac{h}{k}\right)^{-2}.$$

由于 ψ_k 只出现在梯度项内,梯度项为零就使区间自由能取最优值,$\mathscr{F}$ 的极小化自动使 h 处梯度为零. 所以梯度为零并非是一附加约束条件①. 这说明当我们让 $\psi(z)$弛豫到新的更宽区间的值时,$\mathscr{F}$ 并没有相应的变化. 起初的 $\psi(z)$在原先的 $0\to h$ 区间内已经使 $\mathscr{F}$ 对任意的变分取极小. 可见在这一区间内,$\Delta\psi$ 的变化至多只能对 $\mathscr{F}$ 产生二阶的变化. 因此 $\mathscr{F}$ 的唯一的变化来自窄缝区域的贡献 $2\Delta hL^2w_m$,它正比于 w_h. $\mathscr{F}$ 的增加表明单位面积的吸引力为 $d(\mathscr{F}/L^2)/d(2h)=w_h$.

虽然我们在上面的证明中假定了表面是全同和平直的,但这一吸引力的定律在更为一般的情形下仍然成立. 如果两个表面很相似,表面之间一定有使 ψ 的梯度为零的点. 这样就能将上述推理加以推广,证明在该点单位面积的力是吸引力,并等于 w.

微扰吸引力在相当广泛的场合出现,但也有一些重要情形下这一机制并不适用. 枝接聚合物表面就是其中的一个例子. 那里所

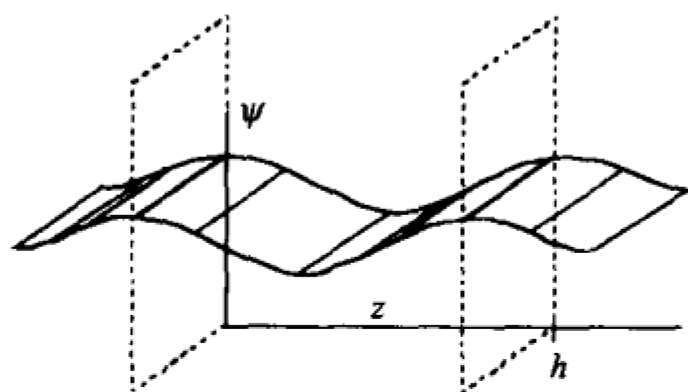
---

① 撰稿人感谢 Alexei Takachenko 向他指出这一点.

选择的聚合物只有一端能吸附在表面上，结果每个表面附近都形成富聚合物的层.当把两个表面拉近到使得层与层互相穿插时，必然出现排斥力，而不是出现微扰-吸引定理所指出的吸引力.为什么微扰-吸引定理在这里不适用呢?因为此时液体自由能不具有方程(3.23)所给出的平方梯度的形式.这时，非均匀浓度的自由能耗费是非局域的.位置 z 处的自由能耗费不仅依赖于 z 处的 ψ 和 z 的邻近处的 ψ，而是与层中各处的 ψ 都有关.譬如，当从层中移去一些聚合物链时，即使借助外力能使 ψ 在两表面所干扰的层中保持不变，两表面中点 h 处的自由能还是要受影响.因此把整层的梯度项贡献加起来并不能得到非均匀性引起的自由能耗费.况且 $\psi_s-\psi(h)$ 这样的非局域差项也对自由能有直接的贡献.

微扰不引起吸引力的另一例子是具有弯曲刚度的膜的变形，我们不在此作详细讨论而把它作为练习题留给读者.

问题 3.4　微扰何时导致排斥?



一般来说，两个类似的物体对介质扰动时相互之间会吸引，但有些情况下并非如此.下面就是一个简单又重要的反例.介质为具有弯曲刚度的膜，此膜抗拒弯曲.膜具有形式为 $W=\int dz\cdot A\psi^2+B(d^2\psi/dz^2)^2$ 的自由能泛函 $W[\psi]$，其中 ψ 为膜距某一参考平面的高度且 ψ 仅随 z 变化.如果 $d\psi/dz$ 不是太大，式中第二项就是曲率的平方.尽管有一项讨厌的积分要做，这个二次型自由能还是容易处理的.假定 $z=0$ 处有一垂直"幻影"平板以相互作用 $V=\lambda\psi(0)$ 引入微扰 $\psi_0(z)=C\lambda e^{-\kappa z}[\cos(kz)+\delta\sin(kz)]$($z>0$ 时的表达式).

显然，由对称性要求，在 $z<0$ 时应有 $\psi(-z)=\psi(z)$.

(a) 求使泛函 $W[\psi]+V(\psi(0))$ 取极小的 C,δ,κ 和 k 是什么. 注意 $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}z|_{z=0}=0$.

(b) 在离第一块板 $z=h$ 处插入第二块板，利用正文中的讨论，求出 $\psi(0)$，$\psi(h)$ 固定时的介质能量 W 来.

(c) 总能量 $W+V$ 如何随间距 h 变化？不必考虑此能量的整体大小. 可否找到这样的距离，在该距离上 $W+V$ 之值比 h 为 ∞ 时大？如果有，在什么位置上？

3.2.3 排空力

微扰-吸引定理的另一例子是胶体颗粒间的排空吸引. 这一现象与上节讨论过的混合溶剂的情况有关，本小节我们对此作一点具体描述.

我们来看图 3.3，图中绘出浸在细小胶体颗粒悬浮液内的两

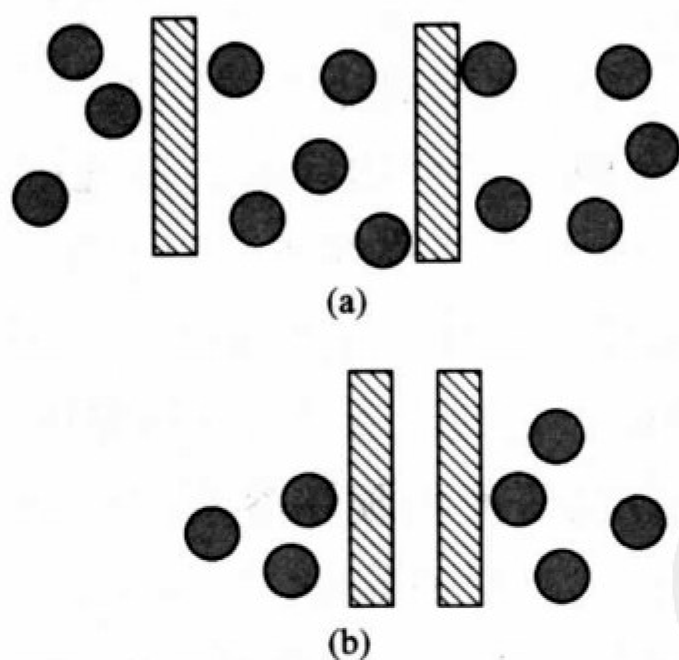


图 3.3 排空吸引力(depletion force)

两块平板浸在细小颗粒悬浮液中. (a) 当平板间的距离大于颗粒直径时，颗粒可以进入板间空隙，小颗粒的分布仅发生微小的变化. 平板内外表面的渗透压相互抵消，颗粒不会在平板间产生吸引力. (b) 当板间的距离小于颗粒的直径时，颗粒便无法进入板间空隙. 由于平板外界面上的渗透压不能被抵消，平板间就有净吸引力. 单位面积的力等于 Π，即热库(悬浮液)的渗透压.

块平板.可以近似地用这些板来表示浸在细小颗粒悬浮体中的两个大颗粒的表面.当两平板间距较大,小颗粒未被排出两平板间的区域时,由于图例中所述的理由,两个壁上的压强是相平衡的.当两板逐渐靠近,板间间距变得与悬浮小颗粒直径相当或更小时,原来处于两板之间的小颗粒统统被排斥出去,而且板外的小颗粒也挤不进板间窄缝.此时,由于与悬浮颗粒相接触的外表面上的渗透压 Π 得不到抵消,两板之间就产生了一个等效吸引力,此即所谓排空力(depletion force).显然,两板之间单位面积上的排空吸引力的大小为悬浮液渗透压 Π,作用力的力程约为颗粒的直径大小.

如果把胶体溶液换成聚合物溶液,情况又会如何?我们的回答是:两板靠近时可能相互吸引,也可能相互排斥,一切依赖于溶液中聚合物线团与板之间的作用性质.如果板吸附聚合物线团,两板靠近时会表现出相互排斥.如果板不吸附聚合物线团,两板靠近时就和在胶体溶液中一样,出现排空吸引力.我们这里不讨论排斥力的情况,仅就板不吸附聚合物时产生的吸引力作些介绍.

在稀溶液情况下,由于聚合物线团之间距离较大,出现的情况与图3.3所示一样.当两板距离小于线团回转半径时,板上所感受的等效吸引力的大小也是聚合物溶液的渗透压 Π.当然,聚合物线团与胶体颗粒不同,因为聚合物线团可以变形,不像胶体颗粒那样坚硬.所以当两板距离小于线团的回转半径①时,它们之间仍然可以有被压缩变形的聚合物线团存在,而不像胶体颗粒那样全部被排除.这样一来,聚合物溶液和胶体溶液产生的排空吸引力会有所差别.具体计算表明,二者只有定量差别,定性上是相同的.当聚合物溶液浓度加大时,即使到达亚浓溶液②区,聚合物线团之间出现了相互穿插,排空吸引力依然存在.不过此时作用力力程和吸引力强度都与稀溶液时不同,前者以浓度的 $-3/4$ 次方幂变小,后者则

① 回转半径的定义见第4章中的问题4.10.——编者注

② 亚浓溶液的基本概念见5.1.2小节.——编者注

随浓度的 9/4 方幂增加[5].

参考文献

[1] 本章取自 Witten T A, Pincus P A. Structured Fluids. New York: Oxford University Press, 2004 的原稿.

[2] Lee T D, Yang C N. Phys. Rev., 1952, 87: 410

[3] Stanley H E. Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena, New York: Oxford University Press, 1971

[4] Brochard F, de Gennes P G. Ferroelectrics, 1980, 30: 33

[5] 这一处理是对 de Gennes 方法的推广: de Gennes P G. Macromolecules, 1982, 15: 492; 1981, 14: 1637

第 4 章　分形结构的起源①[1]

4.1　无规行走聚合物

4.1.1　链状聚合物空间排布的随机性

我们在第 2 章中叙述过的所有链状聚合物的空间排布都有某种程度的随机性. 在蛋白质这样的自缔合长链分子中这种随机性最少. 蛋白质通常冻结到一个特殊的位形，有一定的尺寸与形状. 每个原子在其平均位置周围有一些随机的小偏移，就像固体中的振动涨落. 分散在甲苯良溶剂中的聚苯乙烯之类的非自缔合分子中，则有更大的位形随机性. 本小节我们将揭示这种随机性所引起的后果，从而对链状分子采取统计的描述，而不再讨论单个分子的具体尺寸和形状. 同时，也要研究这些聚合物的特征能量标度，也就是通过变形使它们偏离自然的随机态所需做的功.

我们可以先通过考查最小的聚合物，即聚乙烯的一个四碳片段，来研究上述空间随机性. 要考查的基本的几何性质是处于此一片段首末两端的两个碳原子之间的距离. 因为碳-碳键可以自由旋转②，这一距离是不确定的；唯一的限制是相邻键应该保持 109°的夹角. 我们假定最前面的两个键处在纸页的平面内，且第一个键在水平方向. 第三个键一般不在这一平面内. 当这个键转到其各种可

---

① 本章内容取自 Witten T A, Pincus P A. Structured Fluids. New York: Oxford University Press, 2004 的原稿与 Witten T A. Rev. Mod. Phys., 1999, 70: 1531—1544.

② 其实并非所有的旋转都是等几率的，因为在邻接的键之间有细微的化学相互作用. 不过在我们的讨论中可以忽略这些细微的作用.

能的位置时，始端到末端的距离（以下简称这一距离为首末端距）就发生变化. 当第三个键与第一个键相平行，即处于反式位形时，首末端距取极大；而当第三个键旋转一半，处于图 4.1 右边所示的顺式位形时，首末端距出现极小. 由此可见首末端距 r 具有几率分布. 同时第一个键与第三个键间的夹角也有一个在 $0° \sim 2\times 109°$ 范围内的分布. 第四个键又添加了随机性. 对于三键链的每种位形，第四个键像第三个键一样，可以在空间旋转一个完整的圆. 相对于第一个键，最后这一键可以指向任意方向，而且这些方向几乎是等几率的. 如果再在链上添加一个或两个键，最后一个键就近乎具有完全的方向随机性. 为了讨论长链聚合物的随机性，一种简便的方法是把长链的基本构成单元设想为几个原子长的片段，于是可以假定每个片段的始端和末端的方向是统计上独立的. ①



图 4.1 具有极大和极小首末端距的四键碳氢聚合物的两个位形
左边的链是全反式(trans)位形，右边的链是全顺式(cis)位形.

当碳氢链的长度超过 5 个键时，会出现另一种特性：链可以与自身相交. 在键角的某些旋转位形上，可以出现一个碳原子与另一个碳原子处于同一位置的情况. 显然真实的聚合物中是不会有这种位形的，亦即聚合物必须自回避(self-avoiding). 很清楚，自回

① 在某些场合下不能假定这种方向随机性. 属于此一情况的一个重要场合是当长链的骨架呈刚性而不再柔软时. 这方面重要的例子有 DNA 和脱氧核糖核酸(ribonucleic acid，简称 RNA)螺旋(helix)以及聚乙炔之类的直链碳氢化合物. 这些长链分子的每一片段都与其前一片段具有近乎同样的方向. 只有在分子链的很长一段长度上添加许多具有随机性的小添加物时，此方向才有可能变为随机的. 比这一"滞留长度"短、但比单体长得多的链，它们的普适统计行为要比正文中处理的无规行走聚合物复杂得多. 处于这一区域中的刚性链，叫做虫状链[2].

避要求与相邻键角或“局域结构”的要求是有区别的. 局域结构可以用随机变量(例如我们这里的键角)来表示，它们对于每个键或小片段是统计独立的. 自回避约束却不能以这种方式来表示. 分析自回避效应将是下一章的一个主要论题，在本章中我们暂时把它搁在一边. 下面我们将跳出真实世界，集中研究想象中的能随意与自身相交的“幽灵”(phantom)聚合物. 在了解了这种聚合物的行为之后，我们就可以全力以赴地处理自回避约束了.

4.1.2 首末端距的几率

虽然我们所讨论的链的首末端距在很宽的范围内变化，但即使是对很长的链，也总可以找到某种统计方法来表征它. 为此我们来考查首末端距的几率分布 $p(n,r)$ 的极限行为. 定义 $p(n,\boldsymbol{r})$ 为 n 个片段所组成链的首末端距矢量 $\boldsymbol{r}$ 取某一值的几率. 我们利用 $\int d^3r \cdot p(n,\boldsymbol{r})=1$ 来对 $p(n,\boldsymbol{r})$ 归一化，所以 p 是每单位体积的几率.

问题 4.1 $\langle \boldsymbol{r}^2\rangle$ 的平均定律

一维聚合物由长度为1的 n 个矢量 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\cdots,\boldsymbol{a}_n$ 组成，其方向随机地指向左或指向右. 每个矢量相互独立.

(a) 求出 $\langle \boldsymbol{a}_5\rangle$，$\langle \boldsymbol{a}_5\cdot\boldsymbol{a}_5\rangle$ 和 $\langle \boldsymbol{a}_4\cdot\boldsymbol{a}_5\rangle$.

(b) 利用这些平均值，并注意到 $\boldsymbol{r}=\sum_i \boldsymbol{a}_i$，以 n 的函数的形式来表示 $\langle \boldsymbol{r}\rangle$ 和 $\langle \boldsymbol{r}^2\rangle$.

如果对于所有的 r 我们都知道 $p(n,r)$，那么对于所有的 r 都可以确定 $p(n+1,r)$ 的行为. 这是因为可以把任一$(n+1)$片段链想象为在 n 片段链的末端接上单个片段所形成. 如前所述，这里应该把组成链的每个片段设想为若干个原子的系列. 假定原子系列

很长，则此片段两端的方向也是独立的. 因此片段本身的首末端距离的几率 $p_0(r_1)$ 只依赖于 $\boldsymbol{r}_1$ 的大小. 也就是说，$p_0(r_1)$ 不受联结它的 n 片段链的排布的影响. 这样就可以把首末端距矢量为 $\boldsymbol{r}$ 的 $(n+1)$ 片段链的出现看做是以下联合出现的两个独立事件：第一个事件中，最后一个片段的首末端距矢量为 $\boldsymbol{r}_1$，第二个事件中，该链前面的 n 片段链部分具有首末端距矢量 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1$. 这两个事件联合出现的几率是 $p(n,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)p_0(\boldsymbol{r}_1)$. 要得到 $p(n+1,r)$，就要把出现首末端距矢量 $\boldsymbol{r}$ 的所有可能事件的几率加起来：

$$p(n+1,r)=\int \mathrm{d}^3r_1\cdot p_0(\boldsymbol{r}_1)p(n,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1). \tag{4.1}$$

利用这个方法，即可以根据单片段的 p_0 明确无误地确定任意 n 片段链的 p. 但是如果不知道 $p_0(r)$ 的具体形式，结果似乎也只能到此为止. 另外，我们直观地觉得，通过考查方程(4.1)的全部行为，对于 $p(n,r)$ 还可以得到些进一步知识：即任意链长 n 时的极限行为. 在本书第一篇的全部内容中，这一处理问题的方法实际上将是我们定量处理所有其他问题的基本方法. 今后我们将一次又一次地考虑，当度量系统尺度的参量趋于无穷大时，某个量会出现怎样的行为.

我们试图在大 n 极限下简化方程(4.1). 方程表明，当 n 变得很大时，n 增加 1 对 p 的效应将会变得很小. 只要在方程(4.1)的两边分别减去 $p(n,r)$，就可以观察 p 的小变化：

$$p(n+1,r)-p(n,r)=\int \mathrm{d}^3r_1\cdot p_0(\boldsymbol{r}_1)[p(n,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)-p(n,r)]. \tag{4.2}$$

显然可以把方程等号左边的差分当做导数来处理. 方程等号右边方括号里 p 的空间差分也同样可以当做导数来处理. 有理由认为，对于大 n，使 p 有限的典型距离 r 与对被积函数有较大贡献的 r_1 相比，要大得多. 因此方括号中的差分只涉及比较小的空间位移 r_1. 假定在这样小的距离上，$p(n,r)$ 的变化是平缓的，因此可用泰

勒(Taylor)展开式来表示这一变化：

$$p(n,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)=p(n,r)-\boldsymbol{r}_1\cdot\nabla p(n,r)+\frac{1}{6}r_1^2\,\nabla^2 p(n,r)+\cdots. \tag{4.3}$$

利用这些导数，(4.2)式变为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}n}=-\nabla p\cdot\int \mathrm{d}^3 r_1 \boldsymbol{r}_1 p_0(r_1)+\frac{1}{6}\nabla^2 p(n,r)\int \mathrm{d}^3 r_1 r_1^2 p_0(r_1)+\cdots. \tag{4.4}$$

我们注意到，第一个积分是 r 在单片段上的平均，即 $\langle \boldsymbol{r}\rangle_1$，第二个积分则是 $\langle \boldsymbol{r}^2\rangle_1$.

如果选定无规行走的走步分布 $p_0(r)$ 是各向同性的，第一个积分一定为零. 对于所有的 r 奇次幂以及与之相关的奇次阶导数，也有同样的情况. 因此 p 的方程就简化为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}n}=\frac{1}{6}\langle r^2\rangle_1\,\nabla^2 p(n,r)+(\text{常数})\text{“}\nabla^4\text{”}p(n,r)+\cdots. \tag{4.5}$$

上式中写出了 ∇^2 项以外的第一个非零项，“∇^4”表示所有四阶导数. 通过研究 $n\to\infty$ 时方程的渐近行为，不必解这个方程即可获得许多信息，但这并不是直接计算 $p(\infty,r)$. 要是我们真去计算就会发现，对于所有的 r，$p(\infty,r)$ 都是零. 我们处在一个两难的境地，也就是说，既要把 n 取得任意大，又不能取无限大. 但既然是任意大，n 的具体值就并不重要. 在我们感兴趣的区域内，无论是考虑 n，$n/1000$，还是 $1000n$，p 的行为都是一样的. 也就是说，当 n 被乘上一个任意的因子 λ 时，p 应该有同样的行为. 在假定这种极限行为时，我们隐含地假设了一种对称性，即 n 的乘积标度不变性.

我们推断，若让 n 改变 λ 因子，$p(n,r)$ 的值可以变化，但形状保持不变. 也就是说，$p(\lambda n,r)$ 与 $p(n,r)$ 之间的差异至多只能是 r-p 空间中 r 轴和 p 轴的一个标度变化. 我们把 r 的标度因子表示为 $\mu(\lambda)$，把 p 的标度因子表示为 $\eta(\lambda)$. 于是我们推测，λ 的变化具有以下形式：

$$p(n,r)=\eta(\lambda)p(\lambda n,\eta(\lambda)r).$$

我们可以用(4.5)式来检验,$p(n,r)$是否真的具有这种形式的渐近行为.把假定的式子代进去,有

$$\frac{\mathrm{d}\eta p(\lambda n,\mu r)}{\mathrm{d}n}=\frac{1}{6}\langle r^2\rangle_1\ \nabla^2\eta p(\lambda n,\mu r)$$
$$+\ (\text{常数})``\nabla^4"\eta p(\lambda n,\mu r)+\cdots. \qquad (4.6)$$

为了看到 λ 和 μ 对于方程的效应,我们把新标度 λn 定义为 $\tilde{n}$, μr 定义为 $\tilde{r}$;同样有 $\eta p\equiv\tilde{p}$. 容易用这些"重正化"的变量来表示(4.6)式.显然有 $\mathrm{d}/\mathrm{d}n=\lambda\mathrm{d}/\mathrm{d}\tilde{n}$ 和 $\nabla_r^2=\mu^2\ \nabla_{\tilde{r}}^2$. 同样,任何四阶导数满足 $\nabla_r^4=\mu^4\ \nabla_{\tilde{r}}^4$. 在这些新坐标下,有

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{p}}{\mathrm{d}\tilde{n}}=\frac{1}{6}\langle r^2\rangle_1\frac{\mu^2}{\lambda}\ \nabla_{\tilde{r}}^2\tilde{p}(\tilde{n},\tilde{r})+(\text{常数})\ \frac{\mu^4}{\lambda}``\nabla_{\tilde{r}}^4"\tilde{p}(\tilde{n},\tilde{r})+\cdots. \qquad (4.7)$$

我们现在可以让 n 取任意大;只要选择起补偿作用的标度因子 λ,使得 $\tilde{n}$ 保持有限.显然,在此极限下 $\lambda\to 0$. 为了在此极限下使方程(4.7)保持有限,μ 显然应该随 λ 变化.要使 ∇^2 项保持有限,必须令 $\mu^2/\lambda=$常数.在这一选择下,∇^4 项具有因子 $\mu^4/\lambda=\lambda$. 于是 ∇^4 项成为任意小,可以忽略.取渐近极限时变为任意小的那些量称为"无关变量".显然可以推广这一推理,并以同样的方式来证明 ∇ 的所有高阶项也是无关变量①. ∇^2 的项带有矩 $\langle r^2\rangle_1$. 与之相类似,容易证明,∇^4 的项带有 $\langle r^4\rangle_1$ 形式的因子.采用同样的推理,可以证明 $p_0(r)$的这些矩对于渐近 $p(n,r)$也是无关的.事实上 $p_0(r)$的唯一的相关的特征量是 $\langle r^2\rangle_1$②.采用同样的推理,我们也能确定 p 的标度因子 η. 一个简单的方法是注意到 $\int\mathrm{d}^3r\cdot p(n,r)=1$,亦

① 技术上讲,方程(4.7)等号左边 n 的导数也是个近似.它应该像等号右边的空间导数一样,用完整的泰勒展开式来代替.但是容易证明,未在这里写出的高阶项也和高阶空间导数一样,是无关变量.

② 或许有人会问,我们为什么要选择 $\mu(\lambda)$使方程(4.7)中的第一项有限?选择 $\mu\propto\lambda^{1/4}$可以使第二项有限,但是这种选择不会导致自洽的方程.因为此时第一项具有因子 $\lambda^{-1/2}$,结果第一项非但不是无关量,反而变得发散,大大压过了我们选取的有限量.因此我们必须放弃对 μ 的这种选择.

即长链末端单体出现在某处的几率是确定的. 把标度式子代进去, 并注意到 $\int d^3r = \mu^{-3}\int d^3\tilde{r}$, 我们就推出 $\eta = \mu^3 = \lambda^{3/2}$.

要求 n 和 r 必须一起标度表明, 渐近的 $p(n,r)$ 实际上只是单变量的函数. 对于任何给定的 n 和 r, 完全可以令 $\lambda = 1/n$. 于是在 $\mu \propto \lambda^{1/2}$ 的新标度下, 有 $p(n,r) = n^{-3/2} p(\tilde{n},\tilde{r})|_{\tilde{n}=1,\tilde{r}=rn^{-1/2}}$①. 利用这一标度对称性, 我们已经把两变量的未知函数 $p(n,r)$ 约化为单变量的未知函数 f:

$$p(n,r) = n^{-3/2} f(rn^{-1/2}).$$

n 步无规行走聚合物中的任意 $\boldsymbol{r}$ 在 (λn) 步无规行走聚合物中相应于 $\tilde{r}$, $\tilde{r}$ 是 $\boldsymbol{r}$ 的 $\lambda^{1/2}$ 倍. 由这一标度定律, 我们容易确定, 作为聚合物特征的 r 平均值是如何以 n 标度的. 需要考虑的最通用的平均值是二阶矩 $\langle r^2 \rangle \equiv \int d^3r \cdot r^2 p(n,r)$. 利用标度定律, 我们可以处理任意 p 阶矩:

$$\begin{aligned}
\langle r^p \rangle_n &= \int d^3r \cdot n^{-3/2} r^p f(rn^{-1/2}) \\
&= \int d^3(rn^{-1/2}) \cdot [(rn^{-1/2})^p n^{p/2}] f(rn^{-1/2}) \\
&= n^{p/2} \int d^3\hat{r} \cdot \hat{r}^p f(\hat{r}),
\end{aligned} \tag{4.8}$$

其中的哑变量 $\hat{r}$ 代表 $rn^{-1/2}$. 积分与 n 无关, 因此我们的推论是, 形式为 $[\langle r^p \rangle]^{1/p}$ 的聚合物尺度的度量, 对于 n 都有同样的标度:

$$[\langle r^p \rangle_n]^{1/p} = K_p n^{1/2}. \tag{4.9}$$

常数 K_p 是数值因子, 它与方程(4.8)中 $\hat{r}$ 的积分有关.

当对质量、长度和时间这些有量纲的量进行数学处理时, 也会遇到同样类型的标度关系. 我们知道, 公式中表示时间的数字本身是没有意义的. 无论我们采用时间的某一个单位, 还是采用小 λ 倍

① 这里的 $p(1,\tilde{r})$ 表示渐近函数 p 是在 $\tilde{n}=1$ 处计算的, 它并不是导出 $p(n,r)$ 的单体的几率 $p_0(r)$.

的其他单位，这些公式都必须给出同样的结果. 因此，可以给表示时间的数字乘上任意因子 λ，而不改变公式的物理结果. 这就是熟知的量纲自洽性的要求：所有的量都按时间量纲以因子 λ 进行标度，答案应该不变. 从数学上讲，这是所谓齐次性条件. 如果以 $f(t,a,b,c,\cdots)=0$ 的形式来表示我们的公式，其中 t 是时间变量，那么量纲分析说明了下列不变性质：对于公式中的每个物理量 a，$b,c,\cdots$，存在着指数 $\alpha,\beta,\gamma,\cdots$，使得

$$f(\lambda t,\lambda^{\alpha}a,\lambda^{\beta}b,\lambda^{\gamma}c,\cdots)=0. \tag{4.10}$$

这些指数（它们通常是整数或简单分数）是 $a,b,c,\cdots$ 这些量的时间量纲. 虽然聚合物中的 n 不具有物理的量纲，但它和有量纲的变量有共同之处，即在作标度因子 λ 的变化时，结果具有不变性. 这种对称性和我们所熟知的量纲分析中的齐次性一样. 因此像 n 这种渐近量似乎也有量纲. 后面将要讨论标度关系的更为精致形式，这一点将被证明是正确的.

回到我们所讨论的聚合物. 渐近方程具有简单和熟知的热传导方程或扩散方程的形式：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}n}=\frac{1}{6}\langle r^2\rangle_1\,\nabla^2 p(n,r). \tag{4.11}$$

该方程描述扩散物质如何随时间扩散①. 这里我们已取 $\lambda=\mu=1$. 容易证明，方程(4.11)的解具有高斯分布：

$$p(n,r)=\left[2\pi n\langle r^2\rangle_1/3\right]^{-3/2}\exp\left(-\frac{3}{2}r^2\Big/(n\langle r^2\rangle_1)\right). \tag{4.12}$$

该函数描述长链聚合物的首末端距. 值得注意的是，由 $p_0(r)$ 给出的链的微观结构对 $p(n,r)$ 影响很小；$p_0(r)$ 的唯一的相关特性是其均方平均值 $\langle r^2\rangle_1$. 由于实际上任何 $p_0(r)$ 都导致同样的渐近函数 $p(n,r)$，所以我们把高斯型的 $p(n,r)$ 称做是"普适的"分布.

---

① 聚合物的标度行为在扩散意义上是人所熟知的. 扩散物质的扩展距离正比于扩散时间的平方根这一事实，就是标度行为的原始对应.

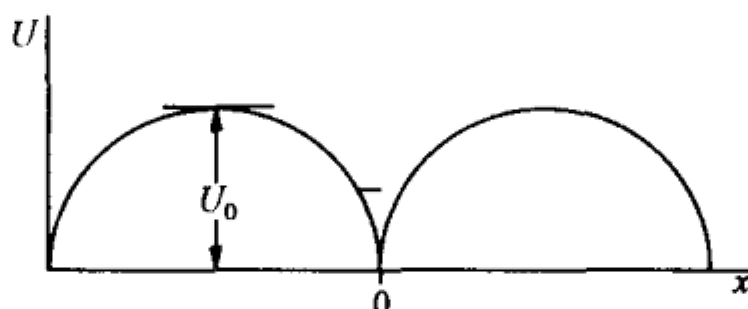
问题 4.2　短格点链

一维的四步聚合物由单位长度的左向键和右向键组成.

(a) 链的末端在起始端右边四个单位的链位形共有多少？链的末端在起始端右方三步、两步、一步、零步的链位形各有多少？读者只要画出所有 2^4 种位形,就可以很方便地找到答案.

(b) 对这一聚合物,求出 $\langle r^4\rangle/\langle r^2\rangle^2$,并和问题 4.1 中一维高斯链(Gaussian chain)的相应比例作比较.

问题 4.3　玩具式重正化



在正文中,我们通过分析方程的标度性质,不解方程就可以推断聚合物行为. 本问题的目的是以熟知的经典力学的内容来练习处理问题的同样方法. 这里我们试图发现粒子能量趋于零时系统运动的极限性质. 点粒子的势能函数 $U(x)$ 的形状是两个紧挨着的半圆,即 $U(x)=U_0\sqrt{1-(1-|x|)^2}$. 粒子的能量为 $E\ll U_0$,被约束在 $x=0$ 附近的区域. 在此情况下粒子必然会以某一周期 τ 振荡. 我们的目的是求出当能量 $E\to 0$ 时粒子的振荡周期 τ 是如何变化的.

(a) 在区域 $x\ll 1$ 中写出的粒子能量守恒表达式. 注意在该区域中,

$$U(x)\approx U_0\sqrt{2|x|}(1-|x|/4).$$

(b) 为了求出 $E\to 0$ 时的极限行为,我们定义 $\widetilde{E}=\lambda E$. 如果采用这些变量来表示,则当 $E\to 0$ 时 $\widetilde{E}$ 保持有限. 我们希望找到相应的时间标度 $\tilde{t}=\mu t$ 和距离标度 $\tilde{x}=\eta x$,使得当 $\lambda\to\infty$ 时运动方程保

持有限.

(c) 用这些变量来重新表示(a)中得到的能量守恒表达式.

(d) 要使方程中的各项保持有限,μ 和 η 将如何随 λ 变化?

(e) 当 $E\to 0$ 时 x 的极大位移以及时间周期 τ 是如何随 E 变化的?

(f) 如果让 μ 和 η 按照(b)中求得的方式随 λ 变化,$|x|/4$ 的修正是变小还是变大?

值得指出的是,渐近分布 $p(n,r)$ 并非在任何意义下都是高斯型的. 为了说明这一点,我们把碳氢聚合物设想为具有非常大的伸展 r 值. 聚合物具有极大广延 r_{max} 时,其骨架形成共面折线. 在此距离之外,$p(n,r)$ 严格为零. 因此,对于 r 的这些值,高斯型分布定性上都是错的. r_{max} 显然正比于 n,因此它的标度行为完全不同于 $\langle r^2\rangle_n$. 这就说明,渐近标度行为取决于所涉及的问题是什么. 在确定高斯型标度时,所要求的是具有可观几率的"典型的"r 值时 $p(n,r)$ 的行为. 而 r_{max} 却是个极端不典型的 r(r 等于 r_{max} 的任一有限分数的几率都是 n 的指数型小量). 读者可以利用(4.12)式来证明这一点. 我们在下面的讨论中只对典型的聚合物位形感兴趣,高斯标度正好是适用的. 但是在有些具有重要物理意义的问题中,用高斯型处理是不充分的. 下面的"线团-伸展相变"问题就提供了一个这样的例子.

问题 4.4 线团-伸展相变

在水下相对放置两个圆吸管. 用这两个吸管以同样的速率吸水,就可以形成"拉伸流"的流场. 装置于中央的聚合物都同时被拉向这两个吸管,其效应大致相当于长链分子每一端受到大小为 bz^2 的拉力. z 是沿吸管轴线离开中央的距离,系数 b 正比于拉伸率 $\dot{\gamma}$. 我们可以探测流动引起的聚合物的拉伸 $\langle z\rangle$.

(a) 如果在这一力的作用下开始时处于原点的自由粒子位移到 z，获得的能量 $W(z)$ 是多少？该能量是流动存在时末端在 z 处的聚合物能量的一部分.

(b) 把无流动时聚合物的 $\langle z^2\rangle$ 记为 Z^2. 像后面正文所作的推导那样，把聚合物当做弹簧来处理. 画出 b 很小时把链拉伸到长度 z 需做的功 $U(z)$. 需要考虑弹性自由能和(a)中计算的能量. 功是 z 的函数，写出功的泛函形式.

(c) 能量 $U(z)$ 在拉伸 z^* 和能量 U^*（相对于其在 $z=0$ 处能量的取值）时取极大值. 在小 b 情况下，这一极大值的高度如何随 b 变化？z^* 是与极大值对应的位置，可以用 Z 来表示. 如果把高度 U^* 调节到等于热能 T 时，z^* 将取何值？（这一极大值相当于激活势垒. 当它约高于 T 时，越过势垒就变得非常之慢.）

(d) 在具有能量 $U(z)$ 时聚合物处于温度为 T 的热平衡状态，求对应于最低阶 b 的 $\langle z\rangle$. 在这一场合，对所有的 z，都有 $U^*\gg T$ 和 $|W(z)|\ll T$.

知道了几率 $p(n,r)$ 我们就可以求出聚合物变形所需的能量. 我们记得，具有相对几率 $f(r)$ 的系统，自由能为 $-T\log f$. 对于聚合物，自由能为

$$U(r)=-T\log(p(n,r))=\frac{3}{2}Tr^2/\langle r^2\rangle.$$

聚合物储存能量，就像未加载时拉伸长度为零的理想弹簧一样. 像弹簧一样，拉伸所需的力正比于距离. 在典型伸展 $r\approx\langle r^2\rangle^{1/2}$ 处，能量 U 的大小具有 T 的数量级. 聚合物液体中，这一能量以多种形式出现. 它既是用细棍带动聚合物溶液旋转时出现“爬竿效应”[①] 的根源. 也是图 1.1 所示的在嵌段共聚物中出现的微观相分离斑

① 当用一根细棍带动装在烧杯中的聚合物溶液转动时，聚合物溶液将沿棍攀爬，而不像转动简单液体时形成下凹曲面. 这种现象俗称“爬竿效应”. ——编者注

图的根源.

问题 4.5 串联与并联聚合物

把两个全同的无规行走聚合物末端对末端拴在一起.新链的长度是原先链长的一倍.

(a) 此时两自由端的首末端距的均方根$\sqrt{\langle r^2\rangle}$与原先聚合物的相应量之比是多少?

(b) 如果把同样的两个聚合物的首末两端分别拴在一起,形成并联的链.并联双链两端的首末端距的均方根是多少?(提示:先不给两条链的端点加任何约束,给出全部可能位形,然后只留下两端点在同一点上的位形,而把其余的位形都丢弃,这样就构造了并联链的系综(ensemble).利用这一办法也可以把并联链的$p(n,r)$与原先两链的相应量联系起来.)

4.2 长链聚合物的内部结构

4.2.1 链内平均密度与聚合物的分形特性

只知道聚合物的首末端距对于后面将要进行的讨论是不够的.我们需要描述组成长链的单体(monomer,与前面使用过的术语"片段"同义)在空间的完整分布.一个最基本的量就是链内的平均密度$\bar{\rho}$.平均而言,如果一个半径为R的球包含了链的一半,那么平均密度大致是n/R^3.我们推测,R与典型的聚合物首末端距具有同样的数量级,为$\langle r^2\rangle_n^{1/2}$.利用这一估计,得到$\bar{\rho}\sim n/n^{3/2}\sim n^{-1/2}\sim R^{-1}$.值得注意的是,随着链长的增加平均密度变得愈来愈小,也就是说聚合物是稀疏的.下面要讨论的主要问题是,这种稀疏的物体是否会对弥散体积产生可觉察的效应.我们主要关注这种物体对溶剂流的影响以及它与其他聚合物相互作用所产生的效

应.我们将会看到,这些稀疏的物体所产生的效应很强.只要聚合物足够长,弥散体积内就能容纳任意多的聚合物.可以推测,这些聚合物能够相互贯穿和紧密缠结.我们面对的另一个问题是,如何从空间、能量和动力学的角度来表征这种缠结状态.

可以通过考查链上给定点周围的局域密度来了解链是如何具有平均密度 $\bar{\rho}$ 的.为此,把 $\rho(r)$ 定义为给定位形中 r 处的单体数密度.对于通过原点的聚合物,距离 r 处有平均局域密度 $\langle\rho(r)\rangle_0$.下标 0 表示受限平均值,它只计入通过原点的链.不难推测,当离开原点的距离增大时这一局域密度将减小.利用 $p(n,r)$ 的渐近行为容易求出其依赖关系.

如果某个单体经过 r,那它必定位于链上从过原点的单体数起的第 i 个单体处.该单体位于 r 的几率为 $p(i,r)$. r 处的平均密度正好是所有这种几率之和,即有

$$\langle\rho(r)\rangle_0 = \sum_i p(i,r).$$

利用 p 的标度性质,即 $p(i,r)=i^{-3/2}f(r^2/i)$,可以方便地求出此平均密度对 r 的依赖关系.即使在无限长链中,这一密度也是有限的.对于达到很大 i 和 r 的渐近行为,我们用积分来代替对 i 的求和:

$$\langle\rho(r)\rangle_0 = \int_0^\infty \mathrm{d}i \cdot i^{-3/2} f(r^2/i). \tag{4.13}$$

标度过的变量 $\tilde{i}$ 的定义为 i/r^2,于是有

$$\langle\rho(r)\rangle_0 = r^2 r^{-3}\int_0^\infty \mathrm{d}\tilde{i} \cdot \tilde{i}^{-3/2} f(\tilde{i}^{-1}). \tag{4.14}$$

容易看出此积分是有限的:在小 $\tilde{i}$ 区间,因为对应大宗量的 f 函数的值很小,从而被积函数呈指数下降;在大的 $\tilde{i}$ 区间,f 是常数,而 $\tilde{i}$ 的负幂次因子使被积函数下降.两处都不造成积分发散.积分只是一个与 r 无关的常数,因此有 $\langle\rho(r)\rangle_0=(\text{常数})/r$.

局域密度的幂次方律依赖关系表明无规行走聚合物是

Mandelbrot[3]意义上的分形集合①. 也就是说，在距此集合中任意一点距离为 r 的范围内，平均质量（单体的数目）$\langle M(r)\rangle$ 以幂次方 r^D 的形式变化. 因此该幂次被称做分形维数. 通过对局域密度积分，可以求出聚合物的 $\langle M(r)\rangle$，即

$$\langle M(r)\rangle = \int_{r'<r} \mathrm{d}^3 r' \cdot \langle \rho(r')\rangle_0 = (\text{常数}) r^2.$$

这表明无规行走聚合物像均匀表面一样，具有分形维数 2. 显然这一性质可以推广：在维数 $d>D$ 的空间中，具有维数 D 的分形的局域密度 $\langle \rho(R)\rangle_0$ 以 R^{D-d} 的方式减小. 下面的一个习题对此作了讨论.

问题 4.6　为何把分形维数 D 称做维数

在正文中说过，在分形物体中，物体所包含的点在给定距离 R 内的数目以 R^D 的形式增加. 证明这一性质对于三维空间中的直线和平面是成立的.

(a) 这两个物体的分形维数 D 是多少？

(b) 如果直线和平面嵌入四维空间中，这两个 D 的值会发生什么变化？

点的分形集合必定含有大量空白的空间. 如果半径为 R 的分形中的 M 个粒子均匀地分散在这一体积中，将形成每粒子体积为 R^d/M 的粒子的云状物. 任意点到最近邻粒子的距离大致是每粒子体积的 $1/d$ 次方，即 $R/M^{1/d} \sim R^{1-D/d}$. 但是由于点的分形排布根本不是均匀的，从任意点到分形的平均距离会比这一距离大得多. 平均距离事实上具有 R 的数量级. 我们将证明，分形结构的稀疏性对于说明其对环境的影响是十分重要的.

---

① 也就是说，当趋于长链和长距离的渐近条件时，聚合物趋于具有分形行为.

稀疏性是直线段之类的最简单分形的一个浅显的性质.如果我们把线段放在球内,并随机地在球内选一个点,该点到线段的距离一般是半径 R 的一个有限分数.(在三维空间中,平均距离是 $(3\pi/16)R$.)为了说明此一结论对于一般的分形也成立,考虑质量为 M 的分形中某点周围 r 以内的体积.为此,用一些半径为 r 的球包含分形的所有点.每个球平均含有 $M(r)$ 个点.要包含所有的点大约需要 $M/M(r)$ 个球.这些球所占据的总体积 $V(r)$ 的数量级为 $r^d(M/M(r))$.由于 $M/M(r)=M(R)/M(r)=(R/r)^D$,就会得到 $V(r)\approx R^D r^{d-D}$.与分形的距离小于 r 的点都在这一体积中.与分形的距离在 r 到 $r+\mathrm{d}r$ 之间的区域的体积是 $\mathrm{d}r(\mathrm{d}V/\mathrm{d}r)$.利用这一事实,我们就可以把任意点到分形的平均距离 $\langle r\rangle$ 表示为

$$\langle r\rangle = \frac{\int_a^R \mathrm{d}r \cdot r(\mathrm{d}V/\mathrm{d}r)}{\int_a^R \mathrm{d}r \cdot (\mathrm{d}V/\mathrm{d}r)} \approx \frac{R^{d-D+1}}{R^{d-D}} \approx R. \tag{4.15}$$

值得指出,分形意味着稀疏性,但具有稀疏性的物体并不一定具有分形结构.聚合物的分形性质是扩展对称性这种更深刻有效的对称性质的体现,本章末给出的附录将讨论这一对称性.溶液中的分形的其他几何含义在文献[4]和本书第2章中已作了讨论.

4.2.2 中子散射

实验上可以通过波的散射直接观测局域密度 $\langle\rho(r)\rangle_0$ 的行为①.这是一个重要的方法,散射波不仅能探测物质的总体,也能探测物质的内部分布.在散射实验中,平面波或散射粒子(光子、中子等)束射向待测定的物体,例如含聚合物的液体.为确定起见,我们假定粒子束是中子,因此波是复标量的薛定谔(Schrödinger)

① 例如,对凝聚态物质散射的详细讨论,可参看:Lovesey S W. Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter. Oxford: Clarendon Press, 1984. Jannink 和 Des Cloizeaux 的书[5]中也对中子散射和光散射作了详尽的讨论.

波.入射中子束具有 $A\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\mathrm{i}\omega t)$的形式,其中常数 A 是波的振幅,振幅平方表示每单位体积的中子数目.角频率 ω 正比于中子的动能,波矢 $\boldsymbol{k}$ 正比于中子的动量.显然通过改变中子束的速度,可以令 $\boldsymbol{k}$ 和 ω 一起改变,但不能使 $\boldsymbol{k}$ 或 ω 独立地变化.

当入射波遇到原子核(例如溶剂液体中的碳原子核)时,波束的绝大部分不受干扰继续行进.但也有极少部分的中子在核所在处与核碰撞引发了向外传播的球面波,其形式为

$$B\exp(\mathrm{i}|\boldsymbol{k}|r)/r.$$

如果入射束中的中子数目加倍,以球面波的形式被散射的中子数目也加倍.因此 B 正比于 A,比例因子是(复的)散射振幅 f.散射体远处某一方向上的探测器接收散射波(见图 4.2),散射球面波进入探测器的部分可看做是波矢为 $\boldsymbol{k}'(|\boldsymbol{k}'|=k)$的平面波,探测器探测到的波强度是波矢 $\boldsymbol{k}'$的方向的函数.由于探测器离样品非常远,散射波表示式中的 r^{-1}因子实际上对所有的散射体都有同样的值.

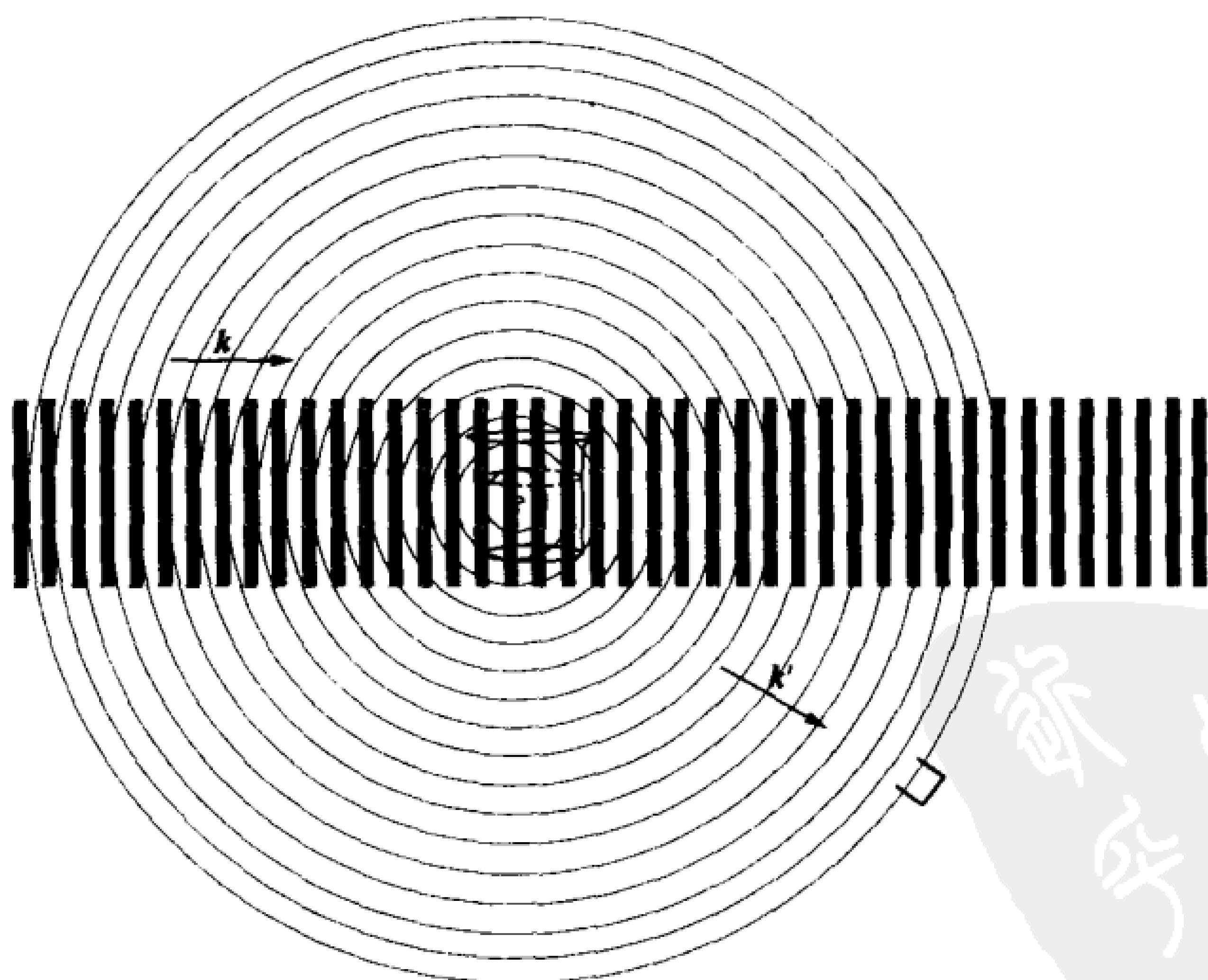


图 4.2 含聚合物溶液的中子散射示意图

图中画出了探测器,并标出了波矢 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$.

探测器可接收到来自给定体积中的 M 个散射体的散射波. 来自 r_j 处的散射体的散射波振幅是 $(B/r)\exp(\boldsymbol{k}'\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j))$. 我们已经指出,因子 B 必须正比于入射波的波函数,即有

$$B = fA\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j - \mathrm{i}\omega t).$$

进入探测器的波是所有这些散射体贡献的总和,其强度 I 正比于波的绝对值平方. 由于液体中的散射体通常是运动的,散射波强度 I 随时间涨落. 为了获得被探测系统与时间无关的特征,我们必须考虑平均强度. 该强度随着样品含量的增加而增大. 为了消除这种无意义的尺度依赖性,我们考虑每个散射源的平均强度 $\langle I\rangle/M\propto\langle|\psi|^2\rangle/M$:

$$\frac{\langle I\rangle}{M}\propto|Af|^2\frac{1}{M}\left\langle\left|\sum_j\exp(\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}_j)\right|^2\right\rangle \cdot\left|\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}-\mathrm{i}\omega t)\right|^2\Big/r^2. \tag{4.16}$$

(4.16)式中最后那个依赖于 $\boldsymbol{r}$ 和 t 的因子其实是一个不重要的常数,第一个因子给出了对入射束强度及核的内禀散射能力的依赖关系,其余的因子则给出有关结构的信息,显然它是通过差 $\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\equiv\boldsymbol{q}$ 而依赖于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 的[①].

余下的这个因子叫做"结构因子"$S(q)$[②]. 用两个和的乘积表示平方和,它可简化为

$$S(q)=\frac{1}{M}\sum_{j,k}\langle\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j)\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_k)\rangle$$

---

① 显然只要改变入射波束和探测到的散射射线间的夹角 θ,即可改变 q. 我们考虑的是,散射粒子在(弹性)散射过程中没有能量损失,因此 $|\boldsymbol{k}'|=|\boldsymbol{k}|$. 于是由简单的几何考虑就得到 $|\boldsymbol{q}|=2|\boldsymbol{k}|\sin(\theta/2)$.

② 有时必须考虑基元散射体的散射振幅 f 对 q 的依赖关系. 这种对 q 的依赖关系反映了基元散射体中的物质分布,被称做"形状因子". 在有些散射的讨论中把整个多原子结构(如聚合物)当做基元散射体. 在这种情况下,$S(q)$ 中的大量信息将出现在形状因子中. 把方程(4.16)中的强度分为形状因子和结构因子显然有些任意,在我们的讨论中把所有空间信息都包含在结构因子中了.

$$= \frac{1}{M}\sum_{j,k}\langle \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_k))\rangle. \tag{4.17}$$

从这个表示式立即就能看出散射强度的一个重要性质：$S(q)$中的实空间信息很不明确.为确定实空间的信息，可利用定义为$2\pi/q$的“散射波长”λ.为了说明这一点，我们设想散射体j有任意小的位移$\boldsymbol{u}_j$，其效果是在(4.17)式中加上了一个新的因子$\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{u}_j-\boldsymbol{u}_k))$.如果所有的$\boldsymbol{u}_j$都远小于散射波长$\lambda$，这些新因子都接近于1.也就是说，$S(q)$不能以远小于波长$\lambda$的精度探测散射体的位置.即使把1/10波长的范围内的所有散射体的散射合在一起，对$S(q)$产生的影响也很小.反过来说，不管散射是发生在位于$\boldsymbol{r}_j$的离散的散射体上还是发生在弥散地分布于$\boldsymbol{r}_j$周围的小区域之上，只要区域尺度远小于$2\pi/q$，结果都一样.

我们可以利用密度的语言来简化(4.17)式的表示.密度$\rho(\boldsymbol{r})$是每单位体积中有一个散射体位于$\boldsymbol{r}$的几率.若散射体位于$\{\boldsymbol{r}_j\}$，则密度为$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_j \delta^3(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)$.把$\int \mathrm{d}^3 r_1\cdot\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_j)(=1)$和$\int \mathrm{d}^3 r_2\cdot\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_k)(=1)$代入，我们可以重新整理(4.17)式，并得到

$$S(q)=\frac{1}{M}\int \mathrm{d}^3 r_1\int \mathrm{d}^3 r_2\cdot\langle\rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)\rangle\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)]. \tag{4.18}$$

显然$\langle\rho\rho\rangle$中$\boldsymbol{r}$的绝对位置是不重要的，可以让两个点都位移$\boldsymbol{r}_2$，因此有

$$\langle\rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)\rangle=\langle\rho(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\rho(\mathbf{0})\rangle.$$

我们注意到此时被积函数只依赖于$\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$，把它记为$\boldsymbol{r}$，结果有

$$S(q)=\frac{1}{M}\int \mathrm{d}^3 r_1\int \mathrm{d}^3 r\cdot\langle\rho(\boldsymbol{r})\rho(\mathbf{0})\rangle\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}]. \tag{4.19}$$

(4.19)式中的$\langle\rho\rho\rangle$只与前述的局域密度有关系，我们可以把它看做是一个单体在原点、而另一个单体在$\boldsymbol{r}$的联合几率.它是把一个单体处在原点的几率乘上一个条件几率后的总几率，此条件几率是

假定一个单体在原点、而第二个单体处于 $\boldsymbol{r}$ 的几率. 一个单体位于原点(或样品中任意其他点)的几率为 $\langle\rho\rangle = M\Big/\left(\int \mathrm{d}^3 r\right)$. 条件几率与定域密度 $\langle\rho(\boldsymbol{r})\rangle_0$ 相同. 因此有 $\langle\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{0})\rangle = \langle\rho\rangle\langle\rho(\boldsymbol{r})\rangle_0$,并有

$$S(q) = \int \mathrm{d}^3 r \cdot \langle\rho(\boldsymbol{r})\rangle_0 \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}). \tag{4.20}$$

约化散射强度 $S(q)$ 就这样通过一个简单的积分变换(傅里叶(Fourier)变换)与局域密度联系起来. 也就是说,如果我们把散射密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 表示为所有不同波矢的平面波叠加,从具有波矢 $\boldsymbol{q}$ 的那些波中就能得到散射强度和 $S(q)$. 如果局域密度是常数,则对于 $q>0$, $S(q)=0$.

液体样品中的每个核原则上讲都应产生散射. 但是实际上对于我们感兴趣的波矢 $\boldsymbol{q}$,纯液体的散射十分微弱. 可以证明,空间尺度为 R 的结构引起的散射波波矢 $\boldsymbol{q}$ 的大小具有 $1/R$ 的数量级. 因此我们将只考虑相对于单个原子尺度为很小的波矢. 我们已经看到,如果用弥散在几个原子宽度上的密度(因为这一弥散程度远低于 $1/q$)来替代这些原子,不会使散射发生可觉察的变化. 均匀液体的散射实际上是常数密度的散射,而上面已看到,如果密度真是常数,则散射强度为零. 因此毫不奇怪,简单液体只引起很小的散射①.

对于均匀散射体密度的任何偏离都会产生散射强度,液体中的聚合物就是如此. 聚合物原子的散射振幅不同于溶剂原子的散射振幅,因此含单体的区域与不含单体的区域之间的单位体积散射强度就有差别. 这样我们可以把聚合物溶液的散射当做只有聚合物存在来处理. 当液体含有典型尺度为 R 的独立的大物体时, $S(q)$ 的行为依赖于 q 与 R 的相对大小. 显然在 $r \gtrsim R$ 的范围局域

---

① 在这些小波矢上液体的散射与 q 无关,很容易将之扣除. 可以证明散射总量正比于液体与同样密度的理想气体的压缩系数之比. 相对而言,所有常见的普通液体都是不可压缩的,因此只有微弱的散射.

密度下降为零. 当 $qR \ll 1$ 时,对于 $r<R$,所有的 $\exp(i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})\to 1$. 于是

$$S(q)\to\int^{R}\mathrm{d}^{3}r\cdot\langle\rho(\boldsymbol{r})\rangle_{0}\cdot 1\to M. \tag{4.21}$$

也就是说,从 $S(q)$中完全看不出散射体的内部结构,这时的散射就像所有的散射体都集中在一点上一样. 聚合物和其他大物体一样,也有这一行为. 当 q 增大到接近 $1/R$ 时,很容易看到 $S(q)$是如何发生变化的. 这点将在问题 4.7 中作专门讨论.

在 $qR\gg 1$ 的极限下,从 $S(q)$可探测到物体的内部结构. 如果物体是由大小为 a 的单元组成的分形(聚合物就是这样的分形),我们也容易推断,在这一极限下物体是如何散射的. 如前所述,三维空间中维数为 D 的分形,对于 $a\ll r\ll R$,局域密度具有$\langle\rho(r)\rangle_{0}=cr^{D-3}$的形式. 对于这种幂函数,定义 $\tilde{\boldsymbol{r}}\equiv|\boldsymbol{q}|\boldsymbol{r}$,就很容易完成(4.20)式中的积分. 结果得到

$$S(q)=c|\boldsymbol{q}|^{-D}\int^{R}\mathrm{d}^{3}\tilde{r}\cdot\tilde{r}^{D-3}\exp(i\boldsymbol{q}\cdot\tilde{\boldsymbol{r}}/|\boldsymbol{q}|). \tag{4.22}$$

对 $\tilde{\boldsymbol{r}}$ 的积分与$|\boldsymbol{q}|$无关. 因为$\langle\rho(r)\rangle_{0}$ 与方向无关,该积分就不可能与 $\boldsymbol{q}$ 的方向有关. 略作分析即可知,只要 $D-3<0$,积分是有限的(可以用含 D 的欧拉(Euler)Γ 函数来表示). 因此该积分是个数值常数,与 q 的依赖关系都表现在积分前面的幂函数中. 对于任意的空间维数 $d>D$,也有同样的结论. 我们记得,分形体中处于距离 r 范围内的点的平均数目$\langle M(r)\rangle$以 r^{D} 的方式增加. 因此对于分形物体的散射,有 $S(q)\approx M(\lambda)$,其中 λ 是散射波长 $2\pi/q$. 设想把分形切成散射波波长大小的片段,散射就像发生在这些片段上似的.

图 4.3 总结了我们所预期的分形散射行为. 当 q 从 $1/R$ 增加到散射体尺寸的倒数 $1/a$ 时,散射强度减小 M 倍,M 为分形中散射体的数目. 显然,可以直接对无规行走聚合物的 $S(q)$作计算,以检验这些概念.

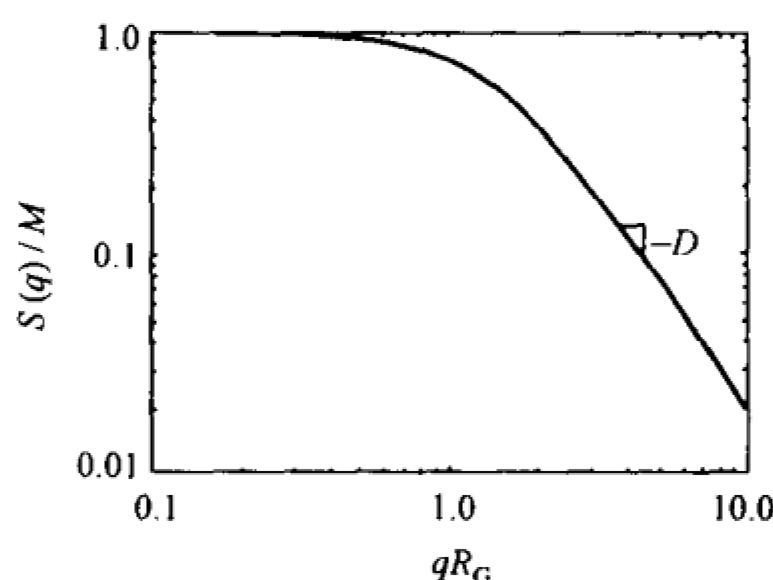


图 4.3　散射体分形集的 $S(q)$ 对 q 的双对数示意图

散射体的数目 $M\gg1$，分形集的分形维数为 D.（其实这就是问题 4.7 中所要求的无规行走聚合物的精确的结构函数. 波矢 q 以组合 qR_G 的形式给出，R_G 是问题 4.10 中给出的回转半径.）

问题 4.7　无规行走聚合物上的散射

正文中曾证明，位于 r_j 的 n 个散射体集合的结构因子

$$S(q)=\frac{1}{n}\sum_{j,k=1}^{n}\langle\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_k)]\rangle.$$

我们记得，$p(i,\boldsymbol{r})$ 是长度为 i 的链的片段其末端在位移 $\boldsymbol{r}$ 处的几率，可以把它表示为 x,y,z 方向的三个因子的乘积，即 $p(i,\boldsymbol{r})=A(i)\exp[-x^2/(2i\langle x^2\rangle_1)]\times[x\to y]\times[x\to z]$，其中引入常数因子 A 是为了保证归一化：$\int p(i,\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=1$.

(a) 据此并根据 $\int \mathrm{d}x\cdot\exp(-x^2)\exp(\mathrm{i}qx)=\pi^{1/2}\exp(-q^2/4)$ 的事实，以封闭的形式导出 $S(q)$ 的表示式.

(b) 如果实验上能使 q 在很大范围变动，我们就可以在 $S(q)$ 中鉴别出两个“标度区”，即对于 $q^2\langle x^2\rangle_n\ll1$ 有 $S(q)\sim q^0$，以及对于 $q^2\langle x^2\rangle_n\gg1$ 有 $S(q)\sim q^{-2}$. 为了对所需的 q 的范围有一个概念，试分别针对后面三种情况：i) $0.3<q\langle x^2\rangle_n^{1/2}<3$；ii) $0.03<q\langle x^2\rangle_n^{1/2}<30$；iii) $0.001<q\langle x^2\rangle_n^{1/2}<1000$，画出相应的 $\log(S(q))$

对 $\log(q)$的图. 调节标度使得这三张图大致上有相同的尺寸. 要区分出预期的 q^{-2}标度行为和假设的 $q^{-1.8}$的标度行为,q 的范围应该有多大?

问题 4.8 直线段的散射

在正文中曾经讲过,在波矢 q 大的情况下,分形物体的散射强度正比于 k^{-D}.

(a) 求出沿 z 轴方向、位于 $-L\sim L$ 之间的、长度为 $2L$ 的直线的结构因子. 散射波矢 q 与直线有任意的夹角 θ.

(b) 对于随机取向的直线,证明对于大的 q,散射强度正比于 q^{-1},因为对于一维的分形应该是这样. 注意在三维情况下函数 $f(\theta)$的角度平均应该是 $\int_0^1 \mathrm{d}(\cos\theta)\cdot f(\theta)/(4\pi)$.

问题 4.9 高斯型分布云状物的散射

聚合物链中的单体在极限半径 R 的区域内随机地分布,因此我们可以近似地把聚合物看做是由这一区域里的 n 个单体的散射体形成的云状物. 高斯型分布云状物是一种简单的云状物形式,它的局域密度为 $ncR^{-3}\exp(-(r/R)^2)$.

这一云状物的散射强度如何随波矢 $\boldsymbol{q}$ 变化? 在大 q 时,它是否具有理想的分形行为? (一个有用的积分是 $\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\cdot\exp(\mathrm{i}qx-x^2)=\pi^{1/2}\exp(-q^2/4)$.)

问题 4.10 回转半径

由 n 个散射体组成的任意物体的结构因子 $S(q)$都可以展开为波矢 $\boldsymbol{q}$ 的幂级数,即有 $S(q)=n(1+aq+bq^2+\cdots)$.

(a) 求以位置 r_j 表示的系数 a 和 b. 假定散射体的排布是各向同性的,因此各个方向上的散射都一样. 可利用 e^x 的幂级数展开式: $\mathrm{e}^x=1+x+(1/2)x^2+\cdots$.

(b) n 个粒子的集合的回转半径 R_G 的定义是其中任意粒子对的均方根距离，即 $R_G^2 \equiv n^{-2}(1/2)\sum_{jk}(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_k)^2$. 求出以散射系数 a 和 b 表示的 R_G 的表达式.

(c) 对于无规行走聚合物，回转半径是如何与均方首末端距 $\langle r^2\rangle_n$ 相联系的？

(d) 选择题：R_G 是如何与粒子至系统质量中心的均方根距离 $n^{-1}\left(\sum_j r_j^2\right)^{1/2}$ 相联系的？

4.3　自相互作用如何改变分形维数(几何讨论)

迄今为止我们讨论的都是理想化的无规行走聚合物，这种理想模型与真实的聚合物有一个重大差异. 无规行走聚合物一般都多次与自身相交，而真实的聚合物却不可能与自身相交. 真实聚合物是自回避的，即它的两个原子不可能在同一时间占据同一位置！因此，与其把聚合物当做无规行走来处理，不如把它当做自回避无规行走来处理更符合实际. 我们下面将会看到，温度只有几度变化时自回避的细微差异就能使聚合物的尺度发生很大改变，从而也引起黏度的显著变化. 无规行走与自回避无规行走之间的差别也形成了聚合物数学物理的一个重要课题. 本节的目的是对这些差别作出一些解释，并通过实际研究亲身感受此一差别.

如果我们考虑聚合物所有可能的键角，则会产生一个很大的聚合物位形集合. 许多位形中都有相交的单体，因此是不真实的. 获得恰当的真实位形集合的方法之一是从无规行走聚合物的完整集合出发，去掉所有自相交的位形. 这样做了以后，原来位形集合中留下的部分就是自回避聚合物的几率.（第 2 章在对分形间相交作讨论的时候，我们也使用过此种排除法.）现在我们想知道，剩下

的自回避聚合物集合与无规行走聚合物的完整集合相比有多大的差异.

我们先从无规行走位形的完整集合着手,检查那些有自相交的位形.为方便起见,我们假定聚合物链所含单体数目 n 是 2 的整数幂,即有 $n=2^k$. 我们先把 n 个单体配成 $n/2$ 个单体对,然后把两相邻的单体对组合成 $n/4$ 个四聚体(quartet),再把两相邻的四聚体组合成 $n/8$ 个八聚体(octet),如此继续 k 次,直到最后一次组合把前一半单体和后一半单体组合起来为止.现在我们逐步丢弃自相交位形.具体来说,第一步,我们去掉单体与其配对单体相交的位形.平均而言非相交配对体比不加限制的配对体略为大些.但是由于不在同一配对的其他的单体还是容许相交的,因此经过第一步丢弃过程的聚合物链的总体结构还仍是无规行走.它只是膨胀了某个因子,因为链中所有的基本对都是二聚体(dimer),都膨胀了同样的因子.我们把这一因子记做 α_1. 下一步,我们把四聚体中二聚体与配对二聚体相交的位形丢弃.图 4.4 显示了由两个二聚体形成一个四聚体的结果.第二步丢弃过程对于一个孤立的四聚体的效应是使它膨胀一个较小的因子 α_2,于是总的链也膨胀同样的因子,使得两个步骤的累积膨胀成为 $\alpha_1\alpha_2$. 经过许多这样的步骤后,我们需要考虑具有 m 个单体的链段.此时链段的两个半段内部都已是自回避的,但是两个半段之间还不是自回避的,于是我们把前半段与后半段相交的位形丢弃.我们在 2.3 节已经讲过,如果两个半段都是 $D>3/2$ 的分形,则具有可观的相交几率.具有较小尺寸的位形与具有较大尺寸的位形相比,相交的机会较多.因此,当把相交的位形丢弃之后,剩下的位形具有较大的平均尺寸.第 k 步丢弃过程引起的膨胀因子 α_k 是有限的,即使对于任意大的链段它也只具有有限值,也就是说,α_k 对 k 是不敏感的.因此我们用不带下标的 α 来替代它.

通过以上步骤丢弃了所有可能的相交之后,我们就得到了完全的自回避链.另外,每一步骤都使聚合物链的总尺寸膨胀一个因

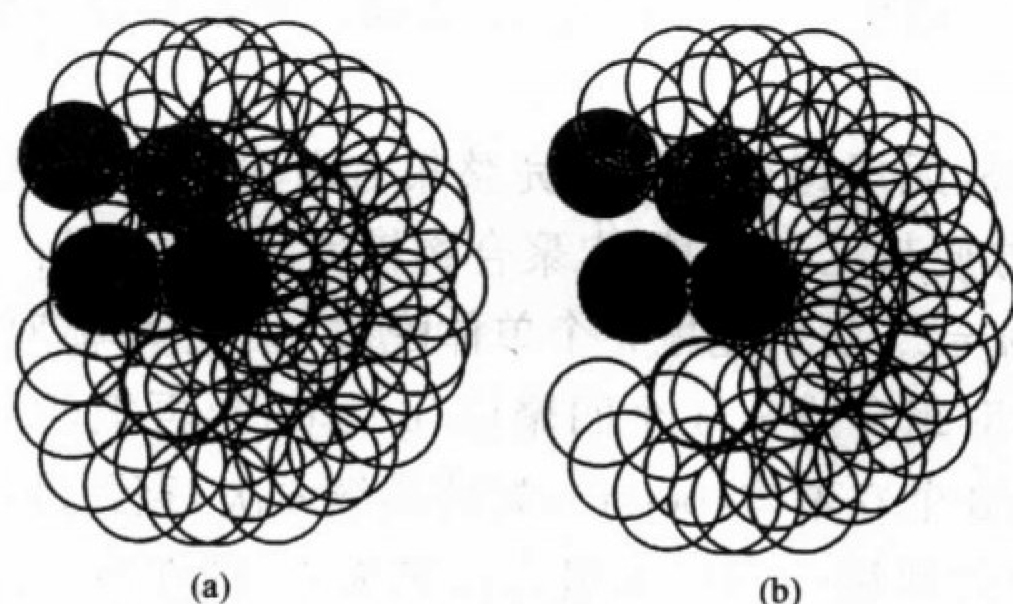


图 4.4　双二聚体链

(a) 两个二聚体间没有自回避；(b) 两个二聚体间有自回避

图中右部画出了一些可能的位置. 自回避的情况下,平均首末端距增大了一个因子 α_2.

子 α. 除了最早的一些步骤外,该膨胀因子与步骤数 k 无关. 因此总膨胀因子是 α^k,其中 k 是总步骤数. 结果最终的自回避链的尺度 R 与原先的无规行走链尺度 R_0 间的关系是

$$R = R_0\alpha^k.$$

利用 $R=(\text{常数})n^{1/2}$和 $k=\log n/\log 2$,我们得到

$$R = (\text{常数})n^{1/2+\log\alpha/\log 2}.$$

既然分形遵守 $R=(\text{常数})n^{1/D}$的规律,那么自回避链的行为就如同维数为

$$D = \frac{1}{1/2 + \log\alpha/\log 2} \tag{4.23}$$

的分形. 以上的论证使我们相信,自回避保持了聚合物的分形性质,但降低了它的分形维数. 更细致的工作[5]也证实了这一结论.

分形维数肯定不会降低得太多. 因为如果它小于分形相互不透明的维数 $D=3/2$,我们的论证的自洽性将被破坏. 假如长链的分形维数 D 真的小于 3/2,当我们在链段的前后两个半段上分别加上自回避条件时,这两个半段不会是互相不透明的. 于是它们相交的几率将是无穷小,从而被丢弃位形的比例也很小,结果丢弃过

程实际对链段的尺度不发生影响,膨胀因子 α 将趋近于 1. 假如所有的阶段 k 都是如此,那么按上面的公式将导致一个未作修正的 D 值,D 仍将为 2,与简单无规行走聚合物一模一样. 这也就是说,从 $D<3/2$ 的假定出发导致了 $D=2$ 的结论. 这显然是一个矛盾. 因此我们必然得到的结论是 $2>D>3/2$,这个不等式是 Des Cloizeaux 首先提出的[6]. 对自回避聚合物的实际性质所作的细致计算、计算机模拟以及对真实聚合物溶液所作的测量都表明,像无规行走聚合物一样,自回避聚合物的确是分形. 不过它们的分形维数 D 非常接近于 5/3——一个与 Des Cloizeaux 不等式相一致的值.

4.4 自回避和自相互作用(更详细的讨论)

4.4.1 接触类型及其对聚合物尺度的影响

我们前面处理聚合物位形时都忽略了分子的液体环境,处于溶液中的聚合物线团一定紧密地嵌于溶剂小分子之中. 在此情况下聚合物链也照样不与自己相交. 我们所要研究的有效自回避聚合物,当然就是前面讨论过的无规行走的一个子集. 我们现在还想弄清楚,这一子集的性质与全集的性质究竟有多大的差别. 我们以均方首末端距 $\langle r^2 \rangle$ 为例,集中注意力来考查单体的空间分布. 上一节通过考查全集的每个成员,丢弃自相交的位形,从无规行走的全集中获得了自回避聚合物子集. (对于实际发生的平衡聚合物位形而言,这是一种相当粗糙的简化. 因为这样处理以后,1.5Å 的范围内有两个碳原子的链肯定不在这个集内. 而实际发生的情况却是,由于单体与溶剂相互作用的结果,一些单体紧密靠近的位形确实会被排斥掉,而另一些存在紧密靠近单体的位形却会增加. 这些细节留待我们后面再讨论. 我们现在仍然暂时把自回避当做非此即彼的问题来考虑,例如,我们将把原子间距离小于 2Å 的位形统统

排除在外.)

这一丢弃过程当然会影响首末端距几率 $p(n,r)$. 丢弃的操作必须十分显著,才能对剩余链的尺寸有实质性的影响. 假如我们把末端在 r 处数量为 $t(r)$ 的链留下,而其余的链都丢掉,那么如果 t 是常数,留下的链的平均尺寸完全不受影响. 可见 t 一定要依赖于 r. 如果自回避链比无规行走链长得多,丢弃过程后剩余链的比例分数 $t(r)$ 必定随 r 的减小而急剧下降. 譬如我们可以认为 t 以 r 的正幂次方变化: $t(r)\sim r^a$,那么就有

$$\langle r^2\rangle_{\text{自回避}} \sim \int d^3r \cdot t(r)p(n,r)r^2 \sim \int d^3r \cdot r^{a+2}p(n,r). \tag{4.24}$$

我们知道 $p(n,r)$ 具有高斯分布的形式,因此可以以显式完成这个积分(以及所需的归一化). 对于大的 r 值, $p(n,r)$ 下降得更快,因此所有的矩 $\langle r^a\rangle^{1/a}$ 都有 $\langle r^2\rangle^{1/2}_{\text{随机}}$ 的数量级. (这里的推理与本章附录中对 $P(M)$ 分布的讨论是一样的.) 因此剩余分数 t 的任何幂次方基本都不会影响自回避链的平均尺度,它们只是以一个有限的因子增加. 反过来说,如果自回避链的链长与无规行走链长相比是任意长, t 的变化就一定要比幂次方更快才行. 显然,经丢弃过程后由初始的无规行走所剩下来的部分一定是非常之少. 为了对通过丢弃相交位形从无规行走链达到自回避链过程有更定量的认识,必须对无规行走链中出现的相交接触的类型及其作用进行研究. 本节的目的就是要了解哪种类型的接触是重要的以及它们是如何改变聚合物形状的.

从局域接触开始,依次观察几种不同类型的接触是颇有启示的. 局域接触指的是链上互相邻接的单体在某一固定距离 i 内的接触. 不难推导这种局域接触的渐近效应. 考虑一种无规行走链,只将其中这些局域接触排除. 对于任意的排除区域 i,都能求得这种链的渐近几率 $p(n,r)$. 为了剖析这一问题,我们再作一点简化,把链分成长度为 i 的块. 然后我们只在给定的块内删除接触. 利用

(4.1)式，立即可以处理这一模型，只需用长度为 i 的块而不是单个片段来构造链. 既然相继的各块在统计上是独立的，我们就能以(4.1)式来表示总几率 $p(n,r)$. 前面用过的推理现在仍然适用，并可得到 $\langle r^2\rangle \sim n$ 的结果. 我们也可估计这种局域接触会使允许位形减少多少. 每一块内的剩余分数 t_i 应该是有限的. 对于一个由两个块组成的链，第一块中的幸存位形可与第二块中的幸存位形相组合，因此总剩余分数是两个块剩余分数的乘积. 对于 n 个单体，或 n/i 个块，总剩余分数 t_n 显然为 $t_n=(t_i)^{n/i}$. 剩余分数以幂次方形式随 n 变小. 如果不用自回避块，而是把链上距离 i 内的相互接触都排除，也会得到同样的结论. 所以局域接触只使链尺寸改变一个有限因子，不能改变链的尺寸与链长间的标度行为.

另一个极端是全域接触. 全域接触指的是接触的链上距离是总长度 n 的固定分数. 例如，可以考虑链的前 1/3 和链的后 1/3 间的接触的效应. 两个尾部相互回避的作用是拉长了链的中间段. 为了看清这些接触的潜在重要性，我们考查两个尾段占据同样体积的链，围着尾段画出互相之间贯穿得很厉害的两个球. 我们要问，这两个尾段是否相互接触而应丢弃这些位形？这种两个分形间的接触在好多情况下都很重要. 现在我们有随机地放在同一体积中半径为 R 的两个分形 A 和 B. 所谓的接触是表示，分形 A 的点处于分形 B 的点周围的体积为 v 的小球中.

利用分形内点的局域密度可以求出平均接触数. 从每个分形中各取出一点，让其中的一点处于坐标原点. 两个选中的点之间的位移 $\boldsymbol{x}$ 具有 $\boldsymbol{R}$ 的数量级. 于是单位体积中在点 $\boldsymbol{r}$ 处有一个接触的几率为 $\langle\rho_A(r)\rangle_0 v\langle\rho_B(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{x})\rangle_0$，如图 4.5 所示. 平均接触数 M_{AB} 就是该几率在整个弥散体积内的积分. 我们记得，在 d 维空间中局域密度为 $\langle\rho_A(r)\rangle_0\sim r^{D_A-d}$，于是有

$$M_{AB}\sim\int \mathrm{d}^d r\cdot r^{D_A-d}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{x})^{D_B-d}. \tag{4.25}$$

利用新变量 $\tilde{\boldsymbol{r}}\equiv\boldsymbol{r}/R$ 再次简化这一积分，我们得到：

$$M_{AB}\sim R^{D_A+D_B-d}\int_0^1 \mathrm{d}^d\tilde{r}\cdot\tilde{r}^{D_A-d}(\tilde{\boldsymbol{r}}-\boldsymbol{x}/R)^{D_B-d}\sim M_AM_B/R^d, \tag{4.26}$$

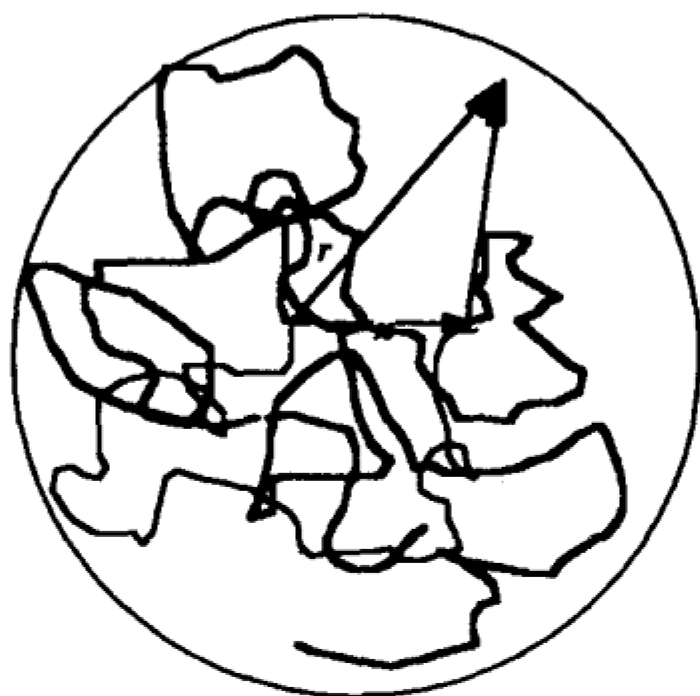


图 4.5 对半径为 R 的球中的两个分形的接触数进行计数的示意图
分形是无规行走聚合物的前后 1/3 链.

其中被积函数在 $\tilde{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{0}$ 和 $\tilde{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{x}/R$ 处的发散不影响积分的收敛，积分的值是有限的. 因而此积分只是一个不会引起麻烦的常数，我们不必去理会它. 于是平均接触数以区域尺寸 R 的某个幂次方的方式变化. 这个幂可以为正，也可以为负. 对于无规行走聚合物，尾段的分形维数为 $D_A=D_B=2$，而且只要是在空间维数 $d>4$ 的空间中的无规行走，该幂就是负的. 因此当聚合物很大时，把两个这样的聚合物放在同一体积中，平均接触数就是无限小，接触的几率趋于零. 我们把这样的两个聚合物称做在维数大于 4 的空间是互相透明的. 显然，当 $D_A+D_B<d$ 时，任何两个分形都是相互透明的. 把线和平面之类的简单分形随机地放入 d 维的盒中，读者即可容易地证实这一结果. 对于空间维数大于 4 的两个尾段，即使它们占据同一体积，因接触而被删除的位形分数也变得微乎其微. 因此接触对于这些聚合物行为的影响也可以忽略不计.

对于 $d<4$,两个尾段是互相不透明的;平均接触随 R 无限制地上升. 于是两个尾段接触的可能性就会十分显著①. 可以把每个尾段设想为半径为 R 的互相排斥的球. 很清楚这就使得链中部 1/3 的两个端点不能像原先那样靠得很近. 在这两个端点可能位置的相当大比例的那部分,两个尾段并不交叠,它们之间的相互排斥完全不起作用. 因此尾段至多只是使中间段的平均首末端距离以一个有限因子增加. 这样,全域接触也不足以使链尺寸产生实质的改变.

事实上要解释自回避引起的膨胀,必须考虑从局域极限到全域极限的所有类型的接触. 为了对这个问题有感性体会,我们考虑格点上的一个没有自回避的简单链,并采取在 4.3 节用过的方法来讨论各种不同类型接触的影响. 为方便起见,将链长取做 2 的幂,即 $n=2^k$. 我们先把链划分成长度为 2 的 $n/2$ 个块,并把块内有接触的位形丢弃. 下一步把这些块配对合成长度为 4 的 $n/4$ 个块,并把这些块内有接触的位形丢弃. 再对长度为 8 的块履行同一手续,如此等等. 在这一过程的每一阶段之前,都有许多由自回避块组成的无规链. 再将相互回避的要求施加于每一块及其近邻. 如果

---

① 两个互相不透明的分形间接触的几率,其变化方式显著地不同于(a)随机分布的颗粒云状物以及(b)透明的分形或云状物. 当 $R\to\infty$ 时,若 $\bar{r}\equiv x/R$ 保持固定,那么无接触几率为处于 0~1 之间的某一有限极限. 之所以有这样奇特的行为,是因为分形的点是统计上关联的. 为明确起见,考虑 $\bar{r}=1/2$ 的情况. 对于任意给定的 $\bar{r}$ 和 R,接触数的几率分布为 $P_{\bar{r}}(M)$,不接触的几率则为 $P_{\bar{r}}(0)$. 平均值 $\langle M\rangle_{\bar{r}}$ 为 $\int \mathrm{d}M\cdot MP_{\bar{r}}(M)$. $\langle M\rangle_{\bar{r}}$ 可以表示为 $(1-P_{\bar{r}}(0))\langle M\rangle'_{\bar{r}}$. 新的平均值 $\langle M\rangle'_{\bar{r}}$ 是至少有一次接触的位形的平均接触数. 把与半径为 R 的球的中心最近的接触点作为原点,然后积分 $\langle\rho_A(r)\rangle_0\langle\rho_B(r)\rangle_0$,就可以求出这一平均值. 这样做是合法的,因为尾段 A 和 B 除了必须在原点接触外是完全任意的,结果正好就是 $\bar{r}=0$ 时的 $\langle M\rangle_{\bar{r}}$. 因此 $\langle M\rangle_{\bar{r}}$ 的方程是

$$\langle M\rangle_{\bar{r}}=(1-P_{\bar{r}}(0))\langle M\rangle_0.$$

由此公式可以看出,对于 $\bar{r}=0$,$P_{\bar{r}}(0)$ 必须为零. 但是当 $\bar{r}$ 增加到 1 时,$\langle M\rangle_{\bar{r}}$ 以一有限的因子减小,而 $\langle M\rangle_0$ 并不如此. 因此对于固定的 $\bar{r}$,$P_{\bar{r}}(0)$ 一定为有限,而且小于 1. 如果分形颗粒弥散为两个均匀的云状物,颗粒之间就不存在关联,即有 $\langle M\rangle'_{\bar{r}}\to\langle M\rangle_{\bar{r}}$,因此当 $R\to\infty$ 时,有 $P_{\bar{r}}(0)\to 0$.

把两个块当做孤立的块来考虑，那么这些接触就近乎是全域接触．如我们已经看到的，这些接触以有限因子 b 使每一对块的尺寸增加．当所有的块都膨胀一个 b 的因子，链一定也增加同样的因子，因为链仍然是由膨胀块构成的无规行走．前面论述过，不管单体的数目有多大，膨胀因子 b 都是有限的．因此在过程中的所有阶段 k，膨胀因子基本上是一样的①．于是有 $R_{SA} \approx b^k R_{RW}$．由于 $R_{RW} \sim n^{1/2}$，并注意到 $b^k = 2^{k\log_2 b} = n^{\log_2 b}$，我们就得到 $R \sim n^{\nu}$ 的结果，其中

$$\nu = 1/2 + \log_2 b \tag{4.27}$$

是一个大于 1/2 的幂．这一论述表明自回避改变了链长和尺寸之间的标度关系．描述这一新标度行为的指数 ν 称为 Flory 膨胀指数．

在无规行走聚合物中，总尺寸 R 的标度行为反映了内部质量分布的弥散扩展对称性．可以证明这一结论对于自回避聚合物也同样是正确的．首先，首末端距分布 $p(n,r)$ 应该具有与无规行走类似的标度性质，因为它代表无限大 n 的极限．其次，标度形式必须能给出正比于 n^{ν} 的平均首末端距离，并保持归一化．因此有 $p(n,r) = n^{-\nu d} f(r/n^{\nu})$．如果考虑无限长自回避聚合物中的一个长度为 n 的小段，它的平均尺寸应和处于孤立状态的同一小段具有同一数量级．亦即给每一小段附上无限长的尾段，只能使小段以一有限的因子伸长[5]②，这与前面讨论过的有限尾段的情况一样．与在方程(4.14)中处理简单无规行走时一样，可以用这一标度律来推算定域密度 $\langle \rho(r) \rangle_0$．结果是 $\langle \rho(r) \rangle_0 =$ (常数) $r^{1/\nu - 3}$．既然 $\langle \rho(r) \rangle_0$ 以 r 的幂次方减小，$\langle M(r) \rangle$ 也应是 r 的某个幂次方．把此一推理反复用于无规行走，即可求得 $\langle M(r) \rangle =$ (常数) $r^{1/\nu}$．因此自回避聚

---

① 初始的一些块由于包含短片段，膨胀因子 b 可能与组块过程后面绝大多数阶段得出的 b 不同．但是链越长组块的阶段就越多，初始块引起差异的影响也就越小．

② 与无尾段的链相比，回转半径上升约 10% 的因子．参见文献[5]中第 8 章第 4 节的表 8．

合物是分形维数 $D=1/\nu$ 的分形①.

4.4.2 分形维数 D 的估计

可以采用重正化场论的精确方法来系统地计算 D[8]. 这些方法的基础在于聚合物链与二级相变点上的液体之间存在深刻的对应关系. de Gennes 的书[7]以及 Jannink 和 Des Cloizeaux 的书[5]均深入地研究了这一对应关系. 实际上,系统的计算需要对无规行走的片段之间的接触作细致的计数,很难从中了解指数 D 是如何产生的.

估算 D 的一种较简易的方法是对链伸长所需的能量进行定量的比较. 此一方法是由杰出的聚合物化学家 Flory 首先提出的[9]. 在该方法中,只需考虑总尺度 R 的变化. 为确定起见我们将把 R 取做均方首末端距离的平方根,即 $R=(\langle r^2\rangle)^{1/2}$. 如果要把链拉伸到尺度 $R\gg R_{\mathrm{RW}}$,则需要做功,使它的弹性自由能上升. 拉伸链的端点可以使链伸长,所做的功 ΔW 是链伸长的自由能. 计算结果为

$$\Delta W=\frac{3}{2}\frac{TR^2}{R_{\mathrm{RW}}^2}=\frac{3}{2}\frac{R^2}{a^2n}, \tag{4.28}$$

其中 a 是单体的尺度. 这样的伸长在能量上是有利的,因为它减少

---

① 自然会问,自回避聚合物是否具有本章附录中给出的、完整的无规行走的扩展对称性. 答案是肯定的,不过要在这里给出证明是过于复杂了[5]:

$$\langle\rho(r_1)\cdots\rho(r_k)\rangle_0=\lambda^{-k(D-d)}\langle\rho(\lambda r_1)\cdots\rho(\lambda r_k)\rangle_0.$$

$k=1$ 的情况给出我们分析过的局域密度. 我们可以令 $\lambda=1/r$,并推出 $\langle\rho(r)\rangle_0=r^{(D-d)}\langle\rho(1)\rangle_0$. 令人高兴的是,它与我们刚才导出的结果一致. 密度乘积 $\langle\rho(r_1)\cdots\rho(r_k)\rangle_0$ 的行为与无规行走聚合物的相似. 观察链通过已标记点的某一特定次序,例如上面列出的次序,就可以发现这一乘积的标度性质. 如果除了在 0 到 r_1 片段内,r_1 到 r_2 片段内等之外忽略自回避,就可把密度表示为无规行走中使用过的乘积的形式,$\sum_{i_1\cdots i_k}p(i_1,r_1)\cdots$. 利用 p 的标度形式,可以像对无规行走所做的那样求得膨胀之下的标度性质. 如果我们包括了这些段中剩余的回避效应,密度将会减小,但仅以一个有限的因子减小[5].

了接触数. 为了分析这些接触,我们设想长链单体间允许接触,但每一接触都要付出一小份能量 U 作为代价,这就等于用弱自排斥单体来取代相互回避单体. 从前面的讨论中已经看到,不论接触数有多大,局域接触对于链的伸长都并不重要. 因此必须把非局域接触作为影响链伸长的主要因素. 把链想象为尺度为 R 的区域中的 n 个单体的弥散云状物,就可以求出非局域接触的数目. 此类接触的数目是 n 乘以给定单体有一次接触的几率,而该几率等于单体体积 v 乘以单体密度 n/R^d. 把这些事实结合起来,就可得知这些接触所花费的总能量 E 应为

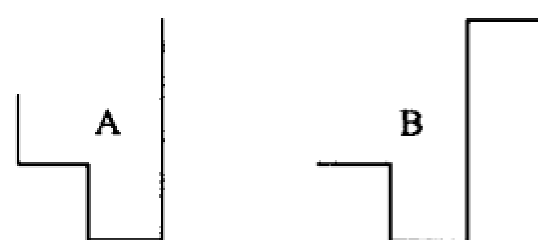
$$E \approx vUn^2/R^d. \tag{4.29}$$

不难看出,如果 $d<4$ 而且链对于自身是不透明的,那么渐近地讲,此类接触就有无限多,接触能量也比热能 T 上升得快得多. 因此系统有足够多的自由能可以用于大幅度的弹性伸展.

问题 4.11　自回避聚合物的模拟

还没有办法能解析地描述自回避聚合物的结构. 获得此种聚合物定量信息的最直接途径通常是作模拟. 由于这些聚合物的渐近性质与其局域构造无关,故可采用简单的点阵方法来模拟自回避聚合物. 模拟就是在初始位形上进行的一系列小改变,与单粒子模拟中的走步一样. 走步的设计要使得在作了长时间的模拟之后,任意给定位形的几率等于此一位形在热平衡系统中的几率. 本问题中我们提出这样一种模拟方法：方格点阵上的最近邻走步系列构成我们的聚合物. 每一单体 k 将占据格点位置 $(i(k),j(k))$, i 和 j 为整数. 为进行模拟,首先需要定义一个自回避链的初始位形. 因此一个可能的位形是 $i(k)=[[99k/100]]+1$, $j(k)=[[(k-1)/100]]+1$. $[[x]]$表示 x 的整数部分. 于是最前面的一些单体的位置是(1,1),(2,1),(3,1),…,(98,1),(99,1),(100,1),(100,2),…. 这是一个以很小的负斜率在水平方向伸展的链,可作为初始位形.

在我们的自回避链中,假定任何自回避位形的出现的可能性都是一样的.(这是玻尔兹曼原理在本问题中的具体体现,因为所有允许位形都有同样的能量(即零),因此也具有同样的几率.)可以证明,假如在一个走步中从位形 A 到位形 B 的几率等于从位形 B 到位形 A 的几率,那么这两个位形出现的可能性是相等的.我们将设计一个具有这一性质的方案.



把一个自回避行走变为另一个自回避行走的方法是,把单体从一端移去,再把它加到另一端上.例如,我们可以把单体从链的始端($k=1$)取下,并把一个单体加在右末端($k=n$),假定该位置未被其他单体占据.还假定被移去的单体正好在它的后继单体之上.我们以随机的方式从4个可能的方向选择决定末端单体放置的位置.因此新单体被放置于右边的几率是1/4.这就表示在这一场合,从 A 到 B 的几率是1/4.现在假定系统是处在位形 B.我们再次随机地从4个走步方向中选定一方向,从末端移去单体,并把它放在所选方向的首端.选中向上方向的几率是1/4.因此从 B 到 A 的几率是1/4,与从 A 到 B 的几率一样.既然这种做法对所有的允许移动都成立,因此所有被取样的位形都有相等的几率.

为了保证这两个几率真正是相等的,我们要特别当心如果所选择的移动是被禁止的时候应该如何继续操作.必须随机地选择走步方向,然后检查选择的走步允许与否,如为允许则实施走步,反之则不改变位形.这一手续将保证任何允许改变的几率与其反向改变的几率相同.每实施一次改变,表 $(i(1),j(1)),\cdots,(i(n),j(n))$ 即作一次相应的更新.

检查候选格点是否被占据的一种有效方法是写出一个像矩阵 $\boldsymbol{M}$.像矩阵覆盖 $1\cdots L$ 乘 $1\cdots L$ 的范围,大到足以容纳(几乎)所有的聚合物位形.对于点阵中每个被占据的格点 (i,j),像矩阵元 M_{ij}

=1;对于未被占据的格点,像矩阵元 $M_{ij}=0$. 于是如果想查询格点(i,j)是否可取用,只需检查 $\boldsymbol{M}$ 的一个矩阵元 M_{ij}的值即可,用不着检查所有的单体. 使用像矩阵也要做附加的工作. 当位形有了改变时,对于移去的单体 M_{ij}要置零;而对于加上单体的格点 M_{ij}要取 1.(读者或许会想,如果我们知道了 $\boldsymbol{M}$,就可以构造表$(i(1), j(1)),\cdots,(i(n),j(n))$. 在某些特殊的点阵上,这是可以的,但在方格点阵上则不行. 例如,假若 4 单体的链的位形恰好是个矩形,那么就无法由被占据的格点来推断哪些单体是链的末端.)

当表的始端被移去时,更新单体位置表的直接方法是把表中的每一项移到前面的位置. 不过对于每一次成功的移动,都要做 n 个操作. 避免这一麻烦的方法是让表从任意的元素开始. 另取一个数 K 来跟踪表中那个单元为第一个单体. 于是第一个单体的位置是$(i(K),j(K))$. 第二个单体位于$(i(K+1),j(K+1))$,等等. 我们算出标志数 mod(n),使得$(i(n),j(n))$后面的单体处于$(i(1),j(1))$. 这样一直做下去直到把第 n 个单体放在$(i(K-1),j(K-1))$处为止. 现在当移去第一个单体时,只需要把$(i(K),j(K))$改为添加的单体的新位置. 然后使 K 加 1,表示现在链的起始端是原来的第二个单体. 在进行了这些步骤后,即可对长链系统作以下模拟:

(a) 在 100×100 的点阵上对 64 步长的链进行这一模拟. 每过 5000 步画出链,以检验链是联结的,并且是自回避的. 对十几个链进行模拟. 把这些链的像矩阵存储起来.

(b) 利用(a)中得到的像矩阵来计算 $M(r)$,即计算在任意单体周围距离 r 内的单体数. 这就是对任意格点周围半径为 r 的圆内被占据格点的数目进行计数,再作平均. 读者可以用矩形来代替圆;这样做不会改变标度性质. 证明 $M(r)\sim r^D$. 用 Flory 的论证方法计算的结果是 $D=4/3$,试把模拟值 D 与该值作比较. 简便的方法是采用平均局域密度 $M(r)/r^2$,它以 r^{D-2}的方式变化. 这一密度

比 $M(r)$更能清楚地显示分形行为.

建议实验 4.A 模拟所得聚合物的性质

利用前一问题中发展的模拟方法来证明分形维数与自回避的程度无关.把模拟结果对128个或256个珠粒作标度.尝试通过度量 $M(r)/r^2$ 以获得 D 的精确值,并校正外推中因单体标度和链标度效应引起的畸变.然后改动模拟方法使其他的珠粒都不可见,以此来压低自排斥.(允许把不可见的珠粒放在被占据的格点上.这使平均值 b_2 减小为原来的1/4.)观察在 $M(r)/r^2$ 中引起的变化,确定所得出的渐近 D 的结果是如何变化的.把半径 R 与完全自回避的情形作比较,并和Flory公式的预言作比较.

聚合物可以自由地选择自身的尺度 R.由以上所作的估算,与尺度 R 相联系的平均力的势为 $\Delta W+E$.我们因此推测,典型尺度应使 $\Delta W+E$ 取极小.既然 ΔW 和 E 都是 R 的幂函数,极小值应该出现在 $\Delta W\approx E$ 处,即

$$R^2/n \sim Un^2/R^d$$

或

$$R^{2+d} \sim Un^3. \tag{4.30}$$

据此我们得出结论:对于充分大的 n,分形维数

$$D = (2+d)/3. \tag{4.31}$$

在三维情况有 $D=5/3$. 注意 D 的值与接触相互作用的强度 U 无关:对于足够长的链,任意小的 U 都仍然会导致相当强的膨胀.

D 的理论预言值与根据系统的计算、实验以及计算机模拟所得到的估算结果是一致的,图4.6给出了一个实验的验证.而且二维和四维中的 D 又准确地与Flory的预言完全一致.尽管Flory

的论证是成功的,然而其合理性至今仍无法予以证明①. 鉴于 Flory 公式的成功,至今仍有人在探索理解自回避聚合物标度性的简易途径[10].

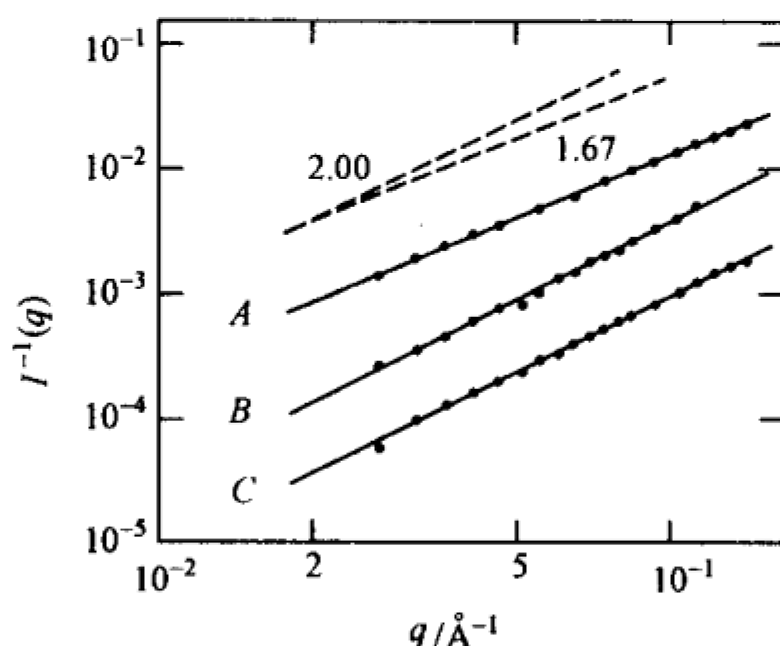


图 4.6 验证聚合物内部分形结构的散射强度倒数和散射波矢量 q 的双对数图(引自文献[11])

图中的点都是实验数据,其中曲线 A 是在良溶剂中的聚合物,曲线 B 是在 θ 溶剂中的聚合物,曲线 C 是大块聚合物. 曲线 B 和 C 的行为将在本章的后面讨论. 选用的聚合物分别是分子量约为 10^6 的聚苯乙烯和氘化的聚苯乙烯. 溶剂是二硫化碳(曲线 A),40℃的氘化环己烷(曲线 B)和聚苯乙烯(曲线 C). 两条虚线是斜率为 2.00 和 5/3 的参考直线,分别用来表示 $D=2$ 和 $D=5/3$ 应有的幂次行为. 实线是根据预期的标度性所作的计算曲线.

问题 4.12 自回避聚合物的 D 的下界

按照 Flory 的论证,自回避约束使分形维数 D 减小. 不过它也不能减得太小:如果 D 太小,膨胀了的聚合物对于自身就不再是不透明的,接触能量也将变得微不足道. 根据这一考虑,给出 d 维空间中的 D 的下界[6]. 这一下界与 Flory 公式一致吗?

① Flory 的推理容易导致一个错误的结论. 例如,对于只是前后 1/3 片段相互排斥的链,这一论述似乎也同样是合理的. 但是我们已经证明,这样的回避只使链以数量级为 1 的因子伸长.

问题 4.13 三体接触

在某些场合聚合物遵循一种‘变形’的自回避规则：两个(半径为 a 的)单体的相交是完全允许的，三个单体的相交则是禁止的.

(a) 对于半径为 R 的区域中的 n 个单体，三体相交的数目如何随 n 与 R 变化？读者采用的估算方法，应该原则上和前节介绍过的 Flory 对于二体接触所用的估算方法相同.

(b) 假定每个三体接触耗费能量 U，应用 Flory 的推理方法估算三维空间和二维空间中的链的分形维数.

4.4.3 自相互作用和溶剂品质

上面我们已经从几何和解析两个侧面对长链分子的自回避效应作了处理，得出了自回避链的标度关系. 但认真分析起来，应该说我们处理自回避约束的方式仍然过于简单. 在前面的处理中，我们实际上只是先定出某个阈值距离，然后把包含有间距小于阈值距离的原子的长链位形统统丢弃. 要想把这一约束处理得更符合实际，必须研究单体在溶液中如何相互作用. 像前面一样，我们这样来选取“单体”，作为长链的片段它要长到本身就能被看做小聚合物，但与整条链相比又必须短得多. 这些单体无论是依次连在一起形成聚合物，还是分开来在溶液中自由漂浮，单体间的相互回避实质上都一样. 现在来看两个相互拆开、直径大约为 a 的单体，并问它们相互靠近的自由程度有多大. 我们在每一单体上各选出一个原子来标记单体的位置，然后考虑两个单体以位移 $\boldsymbol{r}$ 相互分开的相对几率 $g(r)$. 在本书的第 2,3 两章我们已经引进了 $g(r)$，并且指出 $g(r)$ 正比于两个单体距离为 r 时周围溶剂所有位形的玻尔兹曼加权和. 如果 $r \gg a$，两个单体互不影响，所以一个单体附近溶剂的位形与另一个单体的位置无关. 当然单体分子本身的各种

位形也是这样. 依据惯例把相对几率前面的常数规定为1,于是$g(r)$就叫做对分布函数.

随着两个单体间距离r的减小,一个单体附近的溶剂分子受另一个单体的影响逐渐增强,因此g就偏离1. 依据溶剂的不同,g可以大于1或小于1. 举例来说,如果比起离得远的两个单体来,溶剂分子更容易在离得近的两个单体周围堆积,g就可以大于1. 如果$g>1$,平均力势$-T\log(g)$即为负,两单体之间就会相互吸引. 在距离$r \lesssim a$较小时,单体相互回避的位形变得很稀少,因此几率$g(r)$也变得很小. 要想了解单体之间的相互作用,我们应该考虑$g(r)$的整体行为. 如果没有这种相互作用,链上距离很远的两个单体落在位移$\mathbf{r}$处($r \ll R$)的几率就是均匀的. 但是一开头提到的那种存在于自由飘浮单体间的局域相互作用同样也影响链上的单体,所以这些单体也有异于1的对分布函数$g(r)$. 为了准确地描述长链的行为必须对单体间的位移加权,以使得$g(r)$对于所有的单体对都正确.

为了看出这些相互作用的影响,我们考虑封闭在半径为R、体积为Ω的大球体内的n个自由漂浮单体. 初始时刻我们允许这些单体处于任意相对位置. 但是体系到达终态时,单体间的相对位置就不能再任意,而必须由反映这些单体及溶剂相互作用性质的$g(r)$所决定. 为确定起见,我们只讨论真实的$g(r)$处处小于1的情况. 通常需要做功才能使$g(r)$发生改变,正是这个功的大小代表了相互作用的重要程度. 下面通过引进单体间平均力势$U(r)$代表做功,重现在所考虑体系中实际$g(r)$的建立过程. 首先考查在一个单体与其他所有单体间引进$U(r)$的效应. 我们从最小的r值开始分阶段来完成此一过程. 当达到某一距离r_0时,在参考单体与其余单体间引入一个足够强的相互作用势$U(r_0)$. 在此作用势作用下,距参考单体r_0处原来的单体中只有占总数$g(r_0)$比例的那部分留下,其余的单体都被排斥出去. 因为这样做把其他$n-1$个单体的活动空间缩小了,于是像稀薄气体一样,这些单体便以

$\Pi=T(n-1)/\Omega$ 的有效压力来抵抗压缩. Π 就是前两章中出现过的渗透压. 用 v_0 来表示 r_0 内的体积,把原来单体完全从体积 v_0 中排斥出去所需做的功即为 Πv_0;功与被排斥出去的单体数量成正比,因此把占总数 $(1-g(r_0))$ 比例的单体排斥出去需要做的功应为 $(1-g(r_0))\Pi v_0$.

通过这一过程,在单体周围 r_0 的距离内建立起了正确的 $g(r)$. 我们可以推广这一过程,使得能在较大的距离 r_1 内建立正确的 $g(r)$. 受影响的新体积将记为 v_1. 与之相应的功显然为 $(1-g(r_1))\Pi v_1$. 以这一方式继续下去,便在参考单体与其他单体之间建立起一个完整的 $g(r)$,与之相联系的功为

$$[T(n-1)/\Omega]\sum_i v_i(1-g(r_i))$$
$$=[T(n-1)/\Omega]\int \mathrm{d}^3r\cdot(1-g(r)). \qquad (4.32)$$

图 4.7 中画出了方程(4.32)等号左边求和号内的最初两项. 下一步我们选择第二个单体,在该单体和其余 $n-2$ 个单体之间引入相互作用势并作同样的处理,得出要做的功为

$$[T(n-2)/\Omega]\int \mathrm{d}^3r(1-g(r)).$$

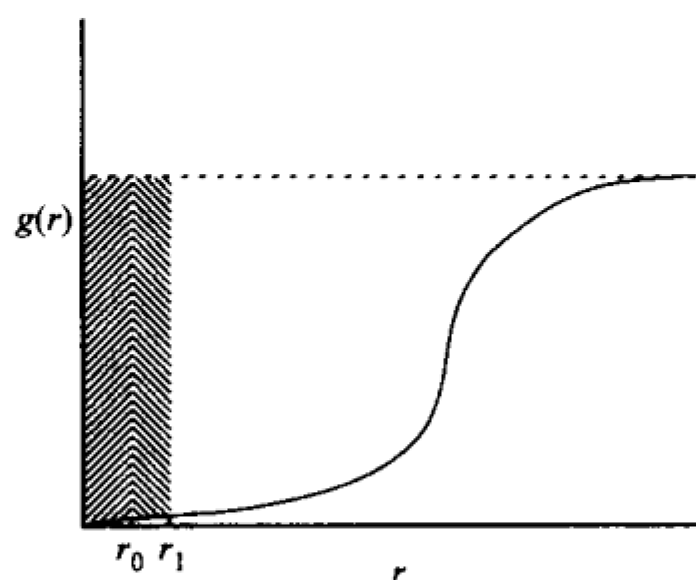


图 4.7 把其他单体从单体 1 附近移去以产生适当的 $g(r)$

起初单体在任何位移 r 处都有同样的出现几率. 带阴影的两矩形分别表示应该从 $r<r_0$ 和 $r_0<r<r_1$ 中移出去的单体所占分数. 这两矩形的面积就是方程(4.32)等号左边求和号中的最初两项.

以同一方式处理完所有单体,总的做功为

$$V=T\int d^3r\cdot(1-g(r))[1+2+\cdots+n-1]/\Omega. \qquad (4.33)$$

(4.33)式等号右边方括号内的和为 $n(n-1)/2\to n^2/2$. 于是当 $n\gg 1$ 时,有

$$V=\frac{Tn^2}{\Omega}\left[\frac{1}{2}\int d^3r\cdot(1-g(r))\right]. \qquad (4.34)$$

我们看到(4.34) 式给出的 V 与前一小节中 Flory 的估算具有同样的形式. 但我们在导出(4.34)式时不是给邻近的单体随便指定一个特别的能量 U,而是以普遍和严格的方式表示与单体相互作用有关的自由能. 只要单体体系能被当做稀溶液,这种处理方法就是适用的. 方程(4.34)中方括号内的量经常在溶液理论中出现,它显然有体积的量纲,而且当 $g(r)<1$ 时为正. 此量就是我们在第 2,3 两章中多次提到的排除体积,现在把它记做 b_2[12],亦即

$$b_2\equiv\frac{1}{2}\int d^3r\cdot(1-g(r)). \qquad (4.35)$$

正是这个量决定了远距离的单体间的相互作用效应. 到此为止我们一直假定 $g(r)<1$,因此单体相互作用一定有正的自由能耗费. 只要 b_2 为正,这一点就是正确的,因此也预期链会像以上推理所预言的那样膨胀. 但是如果 $g(r)>1$,即如果 $U(r)$成为吸引的,排除体积就可以为零或为负.

b_2 也衡量聚合物链中的排斥程度. 无规行走聚合物的任何位形 c 都有源于自相互作用的自由能 $U(c)$,它等于所有单体对之间平均力的势. 为了解释相互作用对于例如$\langle r^2\rangle$的效应,我们应该给每一位形加上其玻尔兹曼权重 $\exp(-U(c)/T)$. 如果 U 足够小,我们就可以用 U 的幂级数展开式来系统地解释这些相互作用. 既然远大于一个单体距离的单体间的相互作用是重要的,相互作用的效应就类似于孤立单体的稀溶液. 于是我们发现,U 的效应完全是通过单体的排除体积 b_2 引入的.

我们现在假定 b_2 取小的负值,因此单体间的有效相互作用是

吸引性的. 这时前述的 Flory 推理失效: 相互作用能和弹性能都有利于链的收缩,因此就找不到能量极小的态. 要求得平衡尺度 R,必须考虑导致浓度上升的其他效应. 当链内单体的浓度上升时,V 的稀溶液公式必须要作修正. 我们可以通过依赖于浓度的排除体积来包含这些效应. 将 b_2 的表示式用浓度 n/Ω 展开,准确到一次项,有

$$b_2 \to b_2 + b_3 n/\Omega + O(n/\Omega)^2. \tag{4.36}$$

在大多数溶液中,第三位力系数 b_3 是正的. 因此当 b_2 为负时,总有一个浓度可以使接触能

$$V = [Tn^2/\Omega](b_2 + b_3 n/\Omega) \tag{4.37}$$

取极小,这一浓度即为

$$n/\Omega \approx - b_2/b_3. \tag{4.38}$$

此时链的弹性能成为无关量,链塌缩到局域单体相互作用所支配的浓度. 由于此时单位体积的单体数目 $n/\Omega \approx -b_2/b_3$ 与链长无关,塌缩的链不再是分形①.

当 $b_2=0$ 时,存在一个中间情形. 此时由 b_3 决定的相互作用能必须与弹性能 S 相平衡. 令这两个能量相等,我们得到

$$R^2/n \sim b_3 n^3/R^{2d}, \tag{4.39}$$

因此有 $R^{2+2d} \sim n^4$. 于是我们又有

$$n \sim R^D,$$

其中

$$D=(d+1)/2^{②}. \tag{4.40}$$

由此得出的结论是,$b_2=0$ 的链的行为像简单的无规行走聚合物一样③.

---

① 在讨论塌缩态时,我们只考虑相互作用能,忽略了使无规行走聚合物收缩需要做的功,它类似于(4.28)式中的 ΔW. 问题 4.15 将说明如何估算这一能量,并会证明它比以上讨论过的相互作用能小得多,这就说明把它忽略是合理的.

② 这一情况可以根据问题 4.13 中处理过的三体接触排斥来作解释.

③ 当我们仔细考查 b_3 的效应时,就会发现它与理想的无规行走有一些细微的差异. 例如,对无规行走的尺度有对数修正,即有 $R \to n^{1/2}\left(1-\frac{37}{363}\log(n)^{-1}\right)$[13].

完整地证明以上的理论预言需要量度 b_2 的变化，并观察由之引起的聚合物尺度的变化. 不过直接测量 b_2 很困难，这需要测量单体稀溶液的渗透压. 可是，当单体被键合成链时这些单体已经发生了变化，所以即使这一测量也不能给出链式单体 b_2 的可靠值. 尽管如此，我们仍预期会看到前面概述过的三类行为：当单体间的有效相互作用变得更具吸引性时，系统从 $D=5/3$ 的自回避标度行为，经过 $D=2$ 的无规行走标度行为，达到 $D=3$ 的塌缩态. 如图 4.6 所示，实验上对聚合物溶液的这种行为已有清楚的了解. 对于显示自回避标度行为的聚合物，我们说它处于良溶剂态；显示收缩的聚合物称为处于不良溶剂态；二者之间的中间状态被记做 θ 溶剂态. 人们熟知的 θ 溶剂态出现在约 36℃的含聚苯乙烯的环己烷中. 温度比 36℃略提高几度，链的膨胀就观察不到了. 温度稍微降低几度，虽很难觉察到预期的收缩，但会看到其他的相互吸引效应，后面我们还要对此进行研究.

如我们已经看到的，如果链的长度 n 充分大，极小的一点正 b_2 也会使其标度性质从无规行走变为自回避行为. 但是对于固定的 n，链的标度行为不会发生这种陡然变化；当 b_2 从零开始增加时，链的标度行为将平滑地改变. 使有限聚合物显著地偏离无规行走态的 b_2 值是容易判定的. 如果 b_2 很小，可以把链当做半径为 $R\approx R_0\approx an^{1/2}$ (a 为单体的尺度)的无规行走来处理，于是 Flory 相互作用能为

$$U \approx b_2Tn^2/R_0^d \approx b_2/a^dn^{2-d/2}. \tag{4.41}$$

我们预测，如果 U 远小于弹性能 S，U 的效应应该是次要的. 由于对于无规行走链有

$$S \approx T, \tag{4.42}$$

所以当 $U \ll T$ 或

$$b_2 \ll a^dn^{d/2-2} \tag{4.43}$$

时，b_2 是可忽略的. 在三维空间中 b_2 一定小于或约等于 $a^3n^{-1/2}$. 随着 n 的增大，链对于 b_2 也愈益敏感.

决定 b_2 值大小的主要因素涉及化学细节，标度方法对此给不

出任何新见解.不过有一个重要的系统效应影响 b_2.当溶剂分子的空间尺度大于单体尺度时,这一效应就会出现.了解这一现象的最简易的方法是,把溶剂和聚合物放置在点阵上,让每个单体占据一个点阵格点.因为溶剂分子比单体大,占据半径 R_s 内的 $k>1$ 个格点.现在我们设想,点阵几乎完全为这些大尺寸的溶剂分子所占据,只有少数互不相连的单体处在余下的格点上.外表上看,系统位形与第 3 章研究过的单体的稀格气并无二致:少量孤立的单体被随机地分散开来.但是这种简单的稀格气模型无法包含单体与大体积溶剂分子的细微相互作用.在稀格气里,两粒子的 $g(r)$ 在原点为零,别处则为 1,因此排除体积 b_2 是半个点阵格点的体积.如果所有未被占据的格点为单格点的溶剂粒子所占据,也同样如此,因为所有的位形与稀格气的情况完全一样.不过如果溶剂粒子由 k 格点的溶剂分子来替代,情况就大不相同.

现在我们考虑两单体间的距离小于溶剂半径 R_s 情况下的位形.原点和 r 处的格点通常为不同的溶剂分子占据.不过由同一分子占据这两个格点的机会还是有的.原点处的分子占据了 k 个格点,结果使得两孤立点的排除体积以 k 因子下降①.与小分子溶剂相比,大分子溶剂在单体之间产生的排斥作用要小得多.随着 k 的增长溶剂趋近于 θ 溶剂.假如长度为 n 的链溶解在溶剂中,前面我们已经看到,当 $b_2 \lesssim a^3 n^{-1/2}$ 时,单体间相互排斥可以忽略不计.因此当 $k \geqslant n^{1/2}$ 时,排斥作用可以忽略.即使聚合物链比溶剂连成的链大,溶剂链也能抑制聚合物链的自排斥效应.

问题 4.14 d 维中的自相互作用

在正文中我们已经看到,如果单体的排除体积 b_2 为 0,与 b_3 有关的链的自相互作用能就不会随链长的加长而增加,这与 $b_2>0$

---

① de Gennes 的专著[7]中的方程 Ⅱ.3～Ⅱ.5 对此有更清楚的推导,他所用方法是 Flory 和哈金斯(Huggins)的图解点阵模型[14].

时的情况大不一样.这一点与 b_3 的高阶相互作用无关.

(a) 对于 $b_2=0$ 的二维聚合物,重新对自相互作用作估算,以此来证明自相互作用在这里又是重要的(这实际上与问题 4.13 的计算完全一样.在那里第三位力系数是被当做三体接触的能量损失来处理的.)

(b) 利用正文中所述 Flory 的能量平衡论证方法,估算此种聚合物的尺度如何随分子量变化.

(c) 把此一估算方法推广用于 $b_2>0$ 和 $b_2=0$ 的 d 维聚合物.

从本小节前面各段的论证可以明白,单体间的相互作用远比简单地禁止单体处在某个距离以内复杂得多.不过有一种类型的相互作用可很好地用前述简化图像来描述,这就是 b_2 为正的良溶剂区域.使两单体具有给定的正 b_2 的一种方法是,把它们从 $(3b_2/(4\pi))^{1/3}$ 的距离内完全排除,而在这个距离之外则允许其存在.这些单体和具有同样 b_2 的其他所有单体一样,拥有相同的相互作用自由能 V,从而也有同样的膨胀效应.因此,真实溶液的 b_2 起着我们起初所用的简单自回避模型中体积参量 v 的作用.我们的结论是,良溶剂中的聚合物可以很好地用自回避无规行走来描述.

问题 4.15 受限聚合物

我们已经看到,迫使无规行走聚合物膨胀到远大于自然尺度 R_0 的尺度 R 需要做功 $\Delta W\sim(R/R_0)^2$.其实把无规行走聚合物限制在半径 $R\ll R_0$ 的球体积内也要做功.后者并非只是使聚合物两端点靠近所需做的功,因为那样只不过是把聚合物弯成了一个大圈,实际要做的是把整个聚合物都约束在半径为 R 的小球内.给聚合物的无规行走加上一些约束,就能把理想链变换成平均尺度(记做 R_G)比 R_0 小得多的链.我们观察聚合物的小片段.在某个长度 $g\ll n$ 上,片段的自然半径 $R_0(g)$ 正好是所要的限制半径 R.我

们把聚合物分成长度为 g 的片段,再使得它具有适当的自然半径.考虑任意的聚合物位形,设想一个基于线状物的模型.现在握住第一个片段的一端,把线状物弯曲得使第二个片段与第一个片段相重合.再移动到第二个片段的末端,把第二个片段弯曲得使前三个片段都交叠起来.(不要担心相交,因为我们的无规行走聚合物是细不可见的.)如此反复,直到把线状物弯得个个都成为其 n/g 个片段之一为止,得到的线状物显然具有数量级为 R 的尺度.这就表明通过限制聚合物无规行走总数中很小的一个 n/g 部分就能满足所需的约束.原本可以在各个方向上自由选择的行走,现在被限制在有取向的一个子集上.这种特殊限定的行走相当于我们对位形求和 $\sum_c$ 加上了有限因子(例如 K)的限制.对于整条链,位形数目以因子 $K^{n/g}$ 被缩小.因此聚合物的自由能 $\mathscr{F}(R)=-T\log\sum_c 1$ 成为 $\mathscr{F}_0+T(n/g)\log K$.

(a) 运用 $\mathscr{F}(R)$ 的表达式,以 R 的函数形式求出约束聚合物需做的功.这一估算给出受限能的正确标度行为,它与更严格的论证相一致.也能用它来处理自回避聚合物的受限现象,而严格的论证方法则不行.

(b) 把(a)中求出的限制功与正文中讨论过的塌缩链的相互作用能进行比较.对于长链,它是否重要?

4.4.4 普适比率

我们已经看到无规行走聚合物具有简单的渐近首末端距几率 $p(n,r)$,它与如何构造无规行走的细节无关.我们现在又看到,只要 b_2 为负,自排斥聚合物也具有与排斥细节无关的共同行为.这就表示,良溶剂中所有充分长的聚合物定量上也是相互等同的,就像所有无规行走聚合物全同一样.例如,它们具有同样的描述首末端距分布的函数 $p(n,r)$.我们把这些称为普适性质.和无规行走

聚合物以及其他渐近函数一样，在普适函数中还留有一些可任意选择的东西.这些选择相当于各种独立变量的因子，例如 4.1.2 小节中的 λ 和 μ. 在无规行走聚合物中，比例 $\langle r^2\rangle/n$ 是任意的，因为 4.1.2 小节中的重新标度使它改变 μ^2/λ 的因子.不过表征渐近行为的那些量的值显然与这些标度因子无关，前面的问题中遇到过的 $\langle r^4\rangle/\langle r^2\rangle^2$ 就是一个例子.当作为重新标度时，此量的分子和分母分别获得因子 μ^4. 但是，它们的商却与取渐近极限时引进的标度因子无关，只依赖于普适渐近函数 $p(n,r)$. 因此这一比率(对于一维无规行走聚合物为 3)叫做普适比率.

对于良溶剂聚合物，渐近行为也是普适的.这里，我们又要探索渐近的空间性质(例如极限 $n\to\infty$ 时的分布函数 $p_s(n,r)$). 我们也再次需要运用重新标度的变量 $\tilde{n}\equiv\lambda n$ 和 $\tilde{r}\equiv\mu r$，使得 $\tilde{p}_s(\tilde{n},\tilde{r})$ 为有限函数.像简单的无规行走一样，μ 和 λ 的具体数值是任意的，但是我们很容易构造与这些标度因子无关的普适量①. 例如可以把散射强度 $I(q,n)$ 写成 $I(0,n)\tilde{S}(qR_G)$，其中

$$R_G^2 = 3\left(\frac{d}{dq^2}I(q,n)\right)\Big/I(0,n)\Big|_{q=0}$$

是回转半径(参看问题 4.10)的平方.改变任意标度因子不会使量纲一的波矢 qR_G 发生变化.一旦 qR_G 取定，$\tilde{S}\equiv I(q,n)/I(0,n)$ 同样也不会随标度因子变化.因此函数 $\tilde{S}$ 对于所有渐近的良溶剂聚合物都是一样的.既然良溶剂聚合物是分形，函数 $\tilde{S}$ 在大 q 处的行

---

① 我们自然要问，为什么良溶液聚合物的渐近行为和无规行走聚合物的标度行为之间具有如此强的平行类比关系？在两种情形下，我们都对链长采用了一个标度因子，对几何距离采用了第二个标度因子.这种相似性是否起源于自回避聚合物的某个被掩盖了的深刻的数学性质？不是.它的来源是我们在这两种情形中找到了类似的信息.我们所寻求的是单个变量(n)取无穷大极限之下体系的渐近行为.我们探究的是，当对长度标度取了渐近极限之后，单体的空间分布仍然为聚合物尺度的有限分数的那部分行为.如果要问其他的信息，例如 n 个单体的位形数目，那就需要附加另外的标度因子.如果要了解比整个聚合物小的标度上的空间行为，情况也是如此.例如这一分析并没有告诉我们，链的大 q(小距离)行为是分形行为.我们是通过对链的短片段和长片段之间的相似进行了具体分析后，才确定这一行为的.

为应该服从图 4.3 所给出的分形定律,即

$$\widetilde{S} \to h(qR_G)^{-D}.$$

系数 h 提供了聚合物短程结构与总尺度间的一个重要的定量联系. 散射实验给出的 h 值约为 1.14(参见文献[5]的方程 XV-3.54). 因此对于一给定的良溶剂聚合物,如果已知其低 q 散射行为,那么此聚合物的高 q 散射强度也就完全被确定了. 十分清楚,像 h 这样的量在描述聚合物行为方面有很强的预言能力.

4.4.5 聚电解质

在研究聚合物溶液时,可以使溶液中的聚合物链每隔几个键就带一个离子电荷. 这些离子的静电斥力使链膨胀,而且链膨胀的程度远比中性链强烈. 为了理解这一点,我们设想在链上从最全域的标度依次到最局域的标度上引入静电排斥,与上一节中引入单体间相互作用势的顺序正好颠倒过来. 先考虑前半段链与后半段链的排斥. 当对中性的链这样做时,两半段链将相互推开. 这就减少了半段链间的接触,从而使相互作用能急剧减少. 全域相互作用的结果是使聚合物线团的半径大约增加一倍,此时两个半段间的相互作用能量具有热能 T 的数量级①.

当我们对聚电解质(polyelectrolytes)链做同一件事时,我们必须考虑前、后半段链之间的静电排斥. 如果整条链有 n 个单体,若每个单体有一个电荷,那么排斥力大致相当于距离为 R、大小为 $en/2$ 的两个电荷间的斥力,其中 R 是聚合物的尺度. 这一能量大致是 $e^2(n/2)^2/(\epsilon R)$,其中 ϵ 是溶剂的介电常量. 用热能 T 为单位,它可表示为 $T(n/2)^2(l/R)$. 在室温水中,Bjerrum 长度 $l \equiv e^2/(\epsilon T)$ 大致是 7 Å. 如果 R 是无规行走链的尺度,则有 $R \sim n^{1/2}$,显然该能量随 n 无限增大. 与短程势能不同,静电能不会因两半段链互相分开而降低很多. 这一总能量会使链产生很大的膨胀,而不只是像中

① 要使得这一论断严格正确,我们需要切断中心点附近单体间的相互作用.

性链那样以有限因子膨胀. 平衡此总库仑排斥能的弹性能为 $TR^2/(a^2n)$, 当 $R \sim n$ 时, 此二能量相当. 据此我们得出结论, 膨胀指数为 $\nu=1$; 对于一条连通的链, 这是 ν 能达到的最大值. 排斥力强得可以把链拉伸到其最大伸长的一个有限因子范围, 此时链犹如一根刚性棒.

为了验证这一图像并考查这根刚性棒的刚性程度, 我们设计以下模型: 把链看做是由 n 个未伸展的长度为 $\langle r^2 \rangle_1^{1/2} \equiv a$ 的无规行走聚合物连起来的, 每间隔 R/n 放置等量电荷的一个电荷链. 通过考虑聚合物中心附近的张力可以求出电荷间的最优距离, 张力 F_1 等于左、右半条链间的排斥力. 把左半条链上每个电荷所受的排斥力加起来, 我们求得

$$F_1 \approx Tl(n/R)^2 \log(n)^{①}. \tag{4.44}$$

即使对于固定的间距 R/n, 当 $n \to \infty$ 时, 此力即无限制地上升. 该力一定会被链的弹性张力所平衡. 既然无规行走链像理想弹簧一样储存能量, 就有一正比于伸长的力 F_2. 具体地说, 该力为

$$F_2 = 3T(R/n)/a^2. \tag{4.45}$$

令这两个反向张力相等, 就得到优选间距:

$$R/n \approx a(l\log(n)/a)^{1/3}. \tag{4.46}$$

如果沿着链稀疏地放置电荷, 即 $a \gg l$, 则间距 R/n 将比未扰动尺度 a 小得多. 因此局域上电荷的效应可能是弱的, 但总体效应还是很强. 由于对数因子的存在, 只要链足够长, 即使是一条弱荷电的链也会使单体达到完全伸展. 后面我们将假定电荷足够稀疏使得单体不发生强变形, 即有

$$R/n \ll a. \tag{4.47}$$

由于热涨落, 真实的链必然以伸展和弯曲的方式围绕这种规则的刚性棒状态起伏. 如果链伸展一个小量 γR, 相应的能量应与这一小形变的平方成正比. 为方便起见, 把比例常数写成 E/R 以

① 这里我们已经近似地用积分来代替对电荷的求和. 当 $n \gg 1$ 时, 该近似有效.

使得伸展能可表示为 $ER\gamma^2$. 为了估算"模量"E,我们考虑数量级为 1 的应变 γ 使长度 R 加倍. 这样的伸长一定使库仑能和弹性能都以同一因子改变,因此总能量也以相同的因子变化. 这表明伸长能量具有初始库仑能的数量级:

$$ER\gamma^2|_{\gamma=1} \approx nT(l\log(n)/a)^{2/3}, \tag{4.48}$$

或

$$E \approx a^{-1}(l\log(n)/a)^{1/3}. \tag{4.49}$$

除了弱变化的 $\log(n)$因子之外,E 与 n 无关,这与宏观固体棒的情况一样. 令

$$ER\gamma_{\mathrm{T}}^2 \approx T, \tag{4.50}$$

可以估算热涨落引起的应变 γ_{T} 的典型数值. 如不计 E 与链的尺度的依赖关系,有

$$\gamma_{\mathrm{T}} \sim 1/R^{1/2}. \tag{4.51}$$

实际上,考虑 E 与 n 的关联因子 $\log(n)$只会使 γ_{T} 变得更小些. 随着 R 变大,热涨落对 R 的影响变得愈发不重要.

对于弯曲,例如弯成半径为 B 的弧,聚电解质也具有刚性. 不难求出以此种方式弯曲均匀荷电棒所需的库仑能. 任何一小弯曲必定耗费 $\widetilde{E}R(R/B)^2$ 的能量. 但是像图 4.8 所示的那种 90°大弯曲($B\approx R$)会使得两个任意电荷间的距离几乎缩短一半. 因此库仑能增大相应的因子,即有

$$\widetilde{E}R \approx n^2 lT/R. \tag{4.52}$$

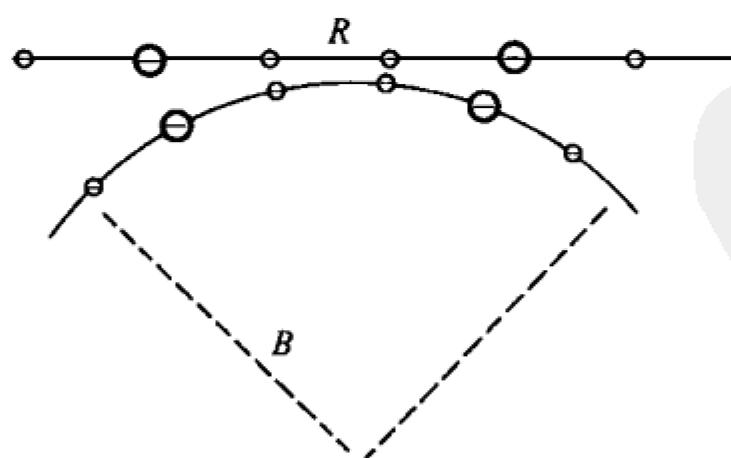


图 4.8 长度为 R 的荷电棒被弯曲成曲率半径为 $B\approx R$ 的弧
于是典型的电荷对(用粗线画的)间的距离就以一个有限的因子缩短.

系数 $\widetilde{E}$ 与模量 E(除了 $\log(n)$之外)具有同一数量级. 与热伸长形变 γ_T 一样,热弯曲 R/B_T 的大小以链长 n 的平方根的方式减小.

综合以上关于带电链伸长与弯曲时刚性程度的讨论,我们的结论是聚电解质链几乎没有无规行走以及自回避链所表现的那种涨落. 伸长以及弯曲方式的热涨落对于我们所假定的均匀荷电链的状态几乎没有影响. 因此荷电链的刚性程度确实很强,将之看做刚性棒是完全合理的.

问题 4.16 屏蔽聚电解质: Odijk 长度

在正文中讨论聚电解质时,我们忽略了一个事实,即在把聚电解质放入溶液之前附在链上的离子可以被溶剂中的反号电荷所中和. 这样反号电荷就改变了聚电解质电荷之间的相互作用. 此外溶剂也总含有与聚合物无关的离子. 我们在本书第 18 章中讨论荷电胶体颗粒相互作用时将会看到,这些离子的效应是把两个单位电荷间的相互作用势改变为$(e^2/r)\exp(-\kappa r)$,即在大于屏蔽长度 $1/\kappa$ 的距离上,相互作用势以指数的方式下降. κ 只依赖于离子的浓度,与链的长度 n 无关. 因此当 n 大时,静电相互作用是比较短程的: $\kappa R \gg 1$. 但是即使如此,这种屏蔽链也特别硬. Odijk 把正文中讲述的方法作了推广,发现屏蔽链在远大于屏蔽长度 $1/\kappa$ 的长度上仍可以是硬的[15].

考虑把长度 R 远大于 $1/\kappa$ 的一条链弯曲成半径 $B \gg R$ 的弱弯曲弧. 像正文中一样,把链当做按间距 a 均匀放置电荷的线.

(a) 求某一给定电荷在弱弯曲极限下库仑能的改变,它应该是 $1/B^2$ 的数量级. 弯曲这一棒的总能量损耗显然等于这一能量乘以电荷总数 n. 对于充分长的 R,使链弯曲成 $B=R$ 的角度耗费的能量为 T 的数量级. 这一长度 R 叫做静电驻留长度(electric persistence length)或 Odijk 长度 L_0. 比 Odijk 长度短的链,即使有屏蔽作用,行为也像硬棒;比 Odijk 长度长得多的链则作无规缠绕.

(b) 量 $L_0\kappa$ 是驻留长度与屏蔽长度之比. 在电荷间距 a 远小于屏蔽长度 $1/\kappa$ 的极限下, $L_0\kappa$ 是如何由 κa 标度的? 在 $1/\kappa$ 的尺度上,链是软的还是硬的?

4.5 胶体聚集体

4.5.1 胶体聚集的一般特性

我们已在第 3 章讨论过胶体吸引作用的机制如排空作用,同时胶体颗粒间也存在以排斥来抗衡吸引的一些方式,如静电排斥等. 足够强的排斥作用可以使胶体颗粒形成有序态,比如使颗粒在溶液中形成周期晶格. 足够强度的吸引相互作用也会引起胶体颗粒自组织. 最简单的吸引效应是沉淀与乳化. 沉淀的胶体颗粒不是弥散在溶液中,而是喜欢集合成聚集体,这样它们的相互吸引能可达最大. 如第 3 章所述,当两个颗粒相互靠近的几率远大于相互分离的几率时,就会出现沉淀. 这等于说两个颗粒相互作用自由能吸引强度已达到 k_BT 的数量级或更大. 如果相互吸引已强到能把两个颗粒拉到一块,那么通常就更能够把颗粒对以及更大的颗粒团拉到一起,因此聚集的过程是自馈的. 最后的结果是颗粒结合成紧致的宏观聚集体或"稠密相". 有关稠密相的本质、产生稠密相所需的吸引程度或胶体浓度等重要内容,在论述相变的统计力学著作中都有描述[16]. 理论物理的这一相对完善的分支为相互吸引颗粒所经历的相分离提供了严格、具体且被实验很好地证实了的预言. 我们在 4.4.3 小节讨论不良溶液中聚合物的"塌缩"时已粗略地领会到了这点.

相变理论的绝大部分内容不仅适用于小分子,同样也适用于胶体颗粒,从而沉淀与乳状液分层的本质实际上就如同水蒸气的凝结或刚开瓶的汽水中二氧化碳的逸出一样. 不过在有些场合,胶

体颗粒所特有的吸引会引起与小分子体系定性上不同的新现象.

相变理论只适用于已处于热力学平衡,至少是局域热力学平衡的粒子系统.热力学平衡是经过充分长的时间才能达到的状态.对于系统引起的任何位形改变,都应该有时间让它作出相反的变化.例如,为了达到热力学平衡,任何一对靠在一起的粒子都应该有充分的时间经历若干次分离和结合.对于小分子,相分离通常进行得很慢以使每一局部区域(含有若干个分子的区域)都能接近热力学平衡.但在胶体中,我们却碰到了远离平衡、不可逆吸引的新领域.

大多数形式的胶体吸引强度都随颗粒的尺度上升.对于大颗粒,吸引能可以远远超过热能 T.从实践的观点来看,吸引是不可逆的.在对系统进行实际观察的时间尺度内,两个粘在一起的颗粒实际上没有机会互相分离开来:颗粒间吸引之强甚至达到阻止系统达到局部热平衡的程度.图 4.9 中示意地绘出了非平衡聚集时

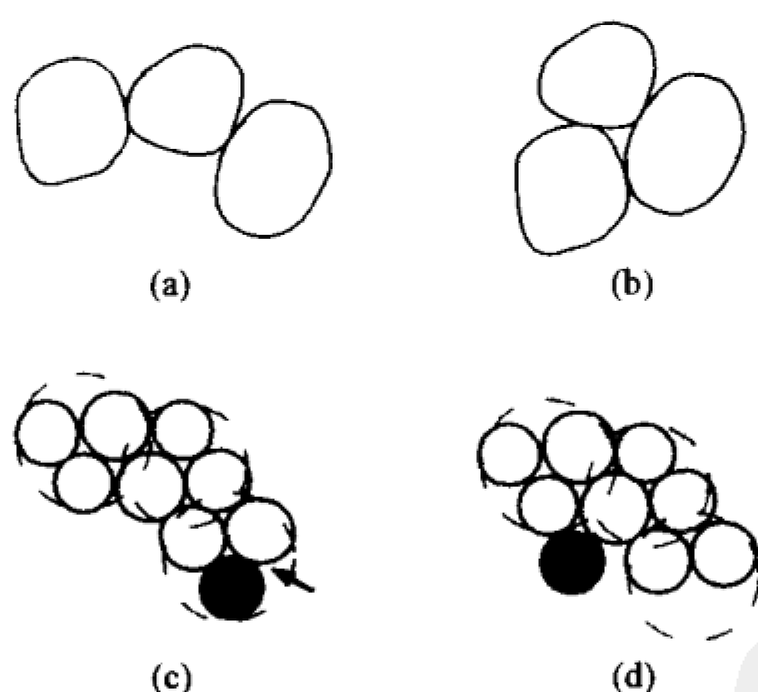


图 4.9　非平衡聚集

(a) 三个固态胶体颗粒的典型接触位形,三个颗粒间的角度是任意的.(b) 具有低吸引能量的位形,在热平衡时这一状态比状态(a)出现的几率更大,但在不可逆聚集中此一位形并不比(a)更可几.(c) 三个三角形液滴集团的典型接触位形.(d) 紧致位形.像位形(b)一样,这一状态在有限的时间内也是不能达到的.液滴能从状态(a)到状态(b),因为没有能量势垒,但不能从状态(c)到状态(d)[17].从(c)到(d),带阴影的球必须要打开箭头指示处的接触,并克服相应的能量势垒.

颗粒最可能选取的位形与热平衡状态下出现的颗粒可能接触位形的差别，这些差别导致了非平衡聚集与平衡相变的本质上的不同.于是大量的集合过程都无法用现有相变理论来描述，迫切需要提出新的研究途径.

不可逆领域中的集合过程被称做动理聚集（kinetic aggregation）. 胶体溶液的动理聚集最终生成如图 4.10 所示的大聚集体，它们显著地不同于正常沉淀生成的紧致微滴或颗粒，因为这些聚集体是疏松或稀疏的. 在最近二十余年内对这些聚集体的特性作了大量研究，有关研究结果已成为一些综述文章与专门著作的主题内容[18,19].

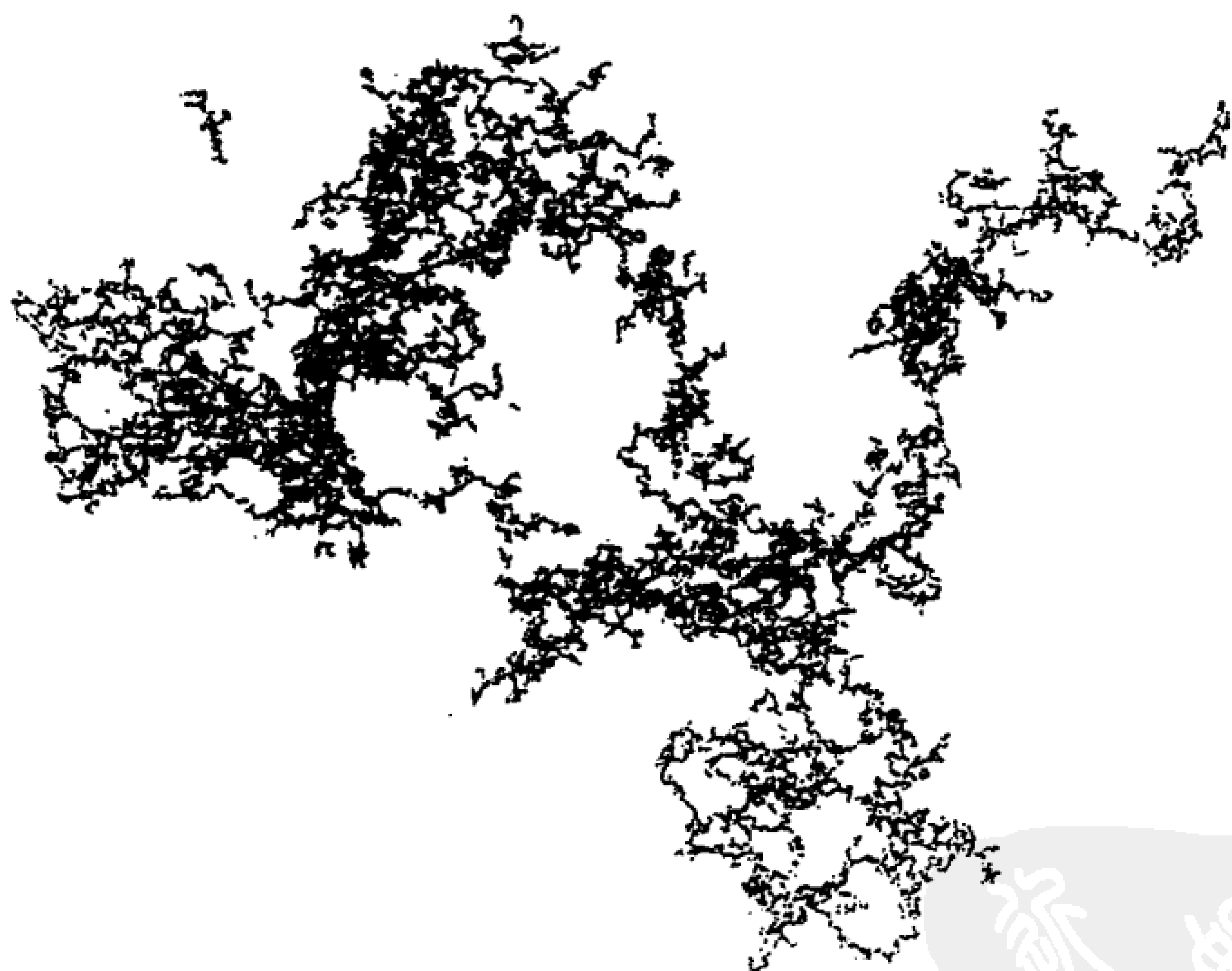


图 4.10 半径为 35 Å 的二氧化硅胶体颗粒聚集体的电子显微镜照片（取自文献[20]）

为理解动理聚集的一般特点，我们具体描述一下图 4.10 中的胶体聚集体形成的过程. 胶体颗粒起初分散在很稀的溶液中，所用颗粒是经过电荷稳定的、尺度为 40 Å 的二氧化硅颗粒，它们以

约 10^{-6}的体积分数悬浮在水中[20]. 然后往溶液中加入大量盐把颗粒间的排斥库仑势垒几乎完全屏蔽,使颗粒间的强范德瓦尔斯(van der Waals)吸引作用显露出来. 在颗粒间这种很强的不可逆吸引力作用下,加盐后仅几分钟,聚集体就会形成. 仔细地观察聚集体形成过程,可以发现以下情景:一开始悬浮在加盐后溶液中的胶体颗粒受溶剂分子热运动的影响作布朗运动,具有强吸引力的两个颗粒在通常的布朗运动过程中一旦相遇,就永久地粘在一起. 已形成的颗粒对继续做布朗运动,直至遇上其他颗粒或颗粒团簇形成更大的颗粒团簇. 两个保持接触位形的团簇长久地粘在一起,并继续运动. 颗粒团簇最后就以这种方式生长到很大的尺度. 读者可以很容易地在计算机上模拟这一过程[18],以产生典型团簇的集合. 模拟所得到的团簇都具有实验中观察到的树状稀疏结构和分形维数(见图 4.11)[20].

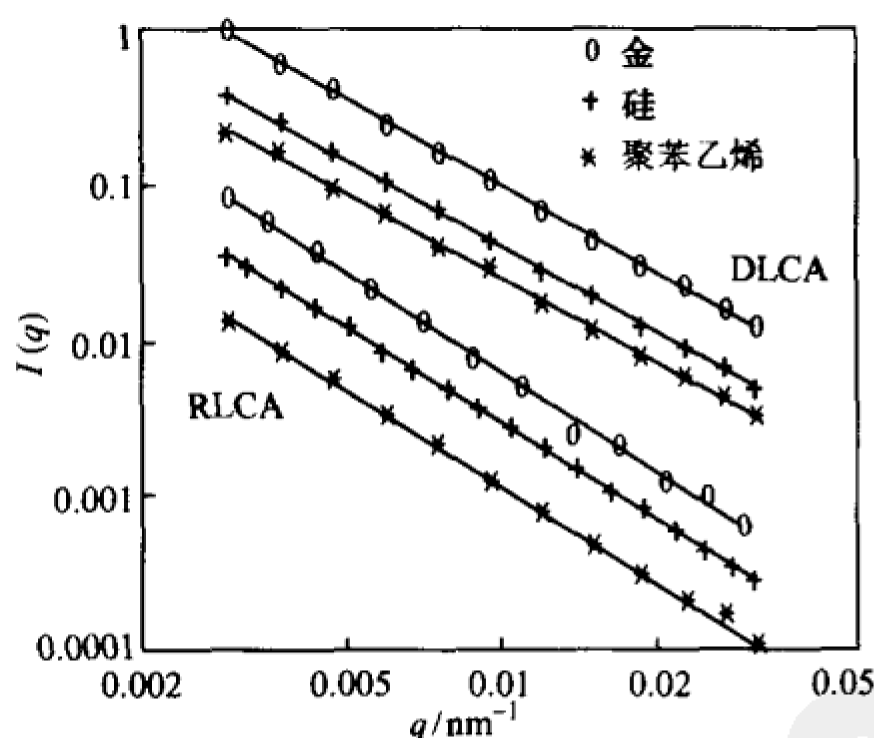


图 4.11　图 4.10 中的胶体聚集体光散射结构因子(取自文献[20])

以 DLCA 作标记的上三组数据取自扩散置限条件下生长的聚集体,使用的分别是 75 Å 的金粒子、35 Å 的二氧化硅粒子和 200 Å 的聚苯乙烯粒子. 直线的斜率正好与 $D\approx1.84$ 的分形结构相吻合. 以 RLCA 作标记的下三组数据取自反应置限条件下生长的聚集体,也使用了以上三种分散胶体. 直线的斜率也正好与 $D\approx2.1$ 的分形结构相吻合.

4.5.2 最简单的聚集模型

我们在前一小节中描述的非平衡聚集体都具有稀疏结构，这种结构与沉淀、乳状液分层等热平衡条件下形成的结构有着明显的区别. 因此我们要问，为什么非平衡聚集体的结构是稀疏的？本小节将使用一个简单模型来探讨此一问题的答案.

Ball[21]提出的“萨瑟兰鬼”(Southerland ghost)模型以简单的方式解释了结构为何是稀疏的. 该模型设想，所有的颗粒都结合起来形成二聚物，所有的二聚物都结合起来形成四聚物，然后所有的四聚物又结合起来形成八聚物，循此继续. 这些颗粒或颗粒集团结合的方式是随机的，即当两个 n 粒子的集团结合时，它们以尽可能随机的方式粘在一起. 我们分别随机地在第一个集团和第二个集团中各选一个颗粒，然后随机地选择一个方向，最后以选定的方向在这两个选定的颗粒上把这两个集团连接起来，如图 4.12 所示.(不需要旋转集团，因为结合过程自动地使颗粒产生各种旋转.)通常结合在一起的集团不是自回避的，即它们的颗粒有相交. 我们完全允许这种相交：因此此模型名之为“鬼”.

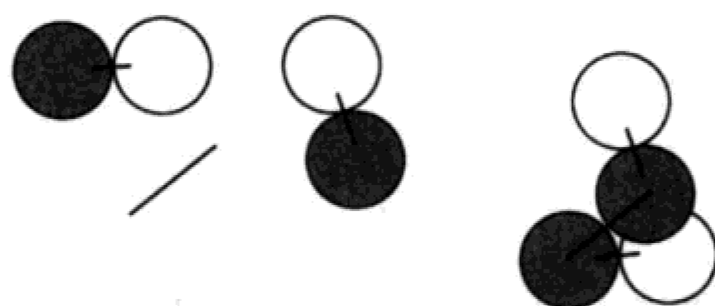


图 4.12 “萨瑟兰鬼”模型的一个聚集阶段
带阴影的球是选中的颗粒.

大的“萨瑟兰鬼”聚集体的平均尺度很容易估算. 为了定义平均尺度，我们从大的 $2n$ 集团中随机地选择两个颗粒. 这两个颗粒一般不会直接相连：需要经过数目为 b 的相连键才能从第一个颗粒到达第二个颗粒. 例如在图 4.12 最右边的图中，两个未带阴影的颗粒之间就相隔三个键.(我们不把偶然的相交当做连接.)我们

将 n 粒子集团中键长 b 的平均值计做 B_n.

十分幸运的是，$2n$ 集团的平均键长 B_{2n}，可以用 n 集团的 B_n 来表示. 任何 $2n$ 集团都是由尺度为 n 的两个子集团构成的. 如果随机地在 $2n$ 集团中选两个颗粒，这两个颗粒同属于第一子集团的几率是 1/4. 既然在子集团上这些颗粒是任意的，这一情况下的平均键长就是 B_n. 如果选中的颗粒都在第二个子集团中，情况也一样. 但是还有 1/2 的几率是两个选中的颗粒在不同的子集团上. 这种情况下的键长比较难求. 每一子集团都有一个直接衔接另一子集团的颗粒. 要从第一个选中颗粒到达第二个选中颗粒，必须首先在第一集团上走到这一衔接颗粒，然后登上第二集团上的衔接颗粒，最后走到第二个选中颗粒. 键长是这三段距离之和. 第一子集团上的平均距离就是 B_n，因为第一颗粒与衔接颗粒是随机选择的. 同样，第二子集团上的平均距离也是 B_n. 衔接颗粒间的距离就是一个键. 因此不同子集团上的颗粒间的平均键长正好是 $2B_n+1$.

按照各自相应的几率，把该距离和单个子集团上的距离合并起来，就求出总的平均键长 B_{2n}：

$$B_{2n} = \frac{1}{4}B_n + \frac{1}{4}B_n + \frac{1}{2}(2B_n + 1) \tag{4.53}$$

或

$$B_{2n} = \frac{3}{2}B_n + \frac{1}{2}. \tag{4.54}$$

既然已知 $B_2=1$，通过递推容易求得任意的 B_n. 如果 n 很大，可以忽略 1/2，于是有

$$B_n \approx \frac{2}{3}\left(\frac{3}{2}\right)^{\log n/\log 2} \tag{4.55}$$

或

$$B_n \sim n^{\log(3/2)/\log 2}, \tag{4.56}$$

其中 n 的幂指数约为 0.58.

利用此一 B_n 值并根据颗粒的直径 a，很容易求出任意两点间

的平均几何距离. 显然这一几何距离不仅与经过的键的数目有关，也与键的方向有关. 在我们的模型中，这些方向都是完全随机选取的. 既然相连路径上的每个键都是独立于其他所有键随机地选取的，相连路径就是一个简单的无规行走，所以间隔 b 个键的两点间的均方距离 $\langle r^2\rangle$ 即为 a^2b. 任意两个颗粒间的均方距离 $\langle R_n^2\rangle$ 显然是 a^2B_n，因此有

$$R_n \sim n^{\log(3/2)/(2\log 2)} \tag{4.57}$$

或

$$n \sim R^D, \tag{4.58}$$

其中

$$D = 2\log 2/\log(3/2) \approx 3.4. \tag{4.59}$$

这表明质量对长度的标度行为类似于维数为 D 的分形.

在三维空间中这是一个非常密的结构，但是在四维或更高维空间中，D 比空间维数小，因此"萨瑟兰鬼"结构是疏松的分形①. 此结果表明，这一简单模型确实演示了动理聚集的最简单的特性是如何导致疏松的分形结构的.

4.5.3 多分散性和自回避的效应

鬼模型为动态聚集体的疏松结构提供了一个定量的解释，但模型中包含了两个可能造成严重后果的简化. 第一个简化是假定所有集团都由等尺度的子集团组成. 实际上当二聚体与其他胶体颗粒相遇时，这个其他颗粒既可以是自由颗粒，也可以是其他二聚体或较大的集团. 因此在聚集过程的每一步，两个相连接的集团一

① 我们只是证明总质量 n 对总长度的标度符合分形规律. 相信同样的分形维数 D 也描述聚集体颗粒周围半径为 R 的局部区域中的平均质量 $n(R)$. 如果我们用这个球去包住聚集体的一个子集团，这一论断正确性就很清楚了.（其他子集团偶然也会落进这一球中，但如果 $d>D$，则不会对球内的质量有定性的贡献.）既然我们认为聚集体上尺度 R 内的质量不会因球在聚集体中的位置而大幅度地变化，也就可以认为任意球内的 $n(R)$ 与覆盖子集团的球的 $n(R)$ 有同样数量级. 这些论证以及计算机实验使人们相信，在从颗粒到聚集体之间的所有尺度上都是分形[18].

般是不相等的，而且可能是很不相等的. 第二个显著的简化是忽略了考虑颗粒的自相交效应. 胶体集团中聚集粒子尺度的不同在胶体科学中称为胶体的多分散性，聚集中避免两个粒子占据同一位置称为胶体粒子的自回避. 对"萨瑟兰鬼模型"略作修正，我们就可以看到原来模型简化了的这两个因素对实际胶体聚集所产生的影响.

很容易用一种简单的方式来修正"鬼模型"以容纳非相等集团. 这一修正的模型叫做"定比萨瑟兰鬼模型". 该模型除了规定参与的集团具有特殊的质量比，例如 3：1 之外，其余都与原先的"萨瑟兰鬼模型"一样. 通过修正前面用过的相应推理，我们容易根据组成大集团的两个子集团的平均键距离 B_n 和 B_{3n}来确定大集团的平均键长 B_{4n}. 当随机地选中两个颗粒来计算联合的键长 B_{4n}时，两个颗粒都存在于较小集团中的几率减小了(减小到 1/16)；其他的几率也都相应变化. 对于一般的 $r:1$ 的比例，随意选取的一点属于小集团的几率是 $1/(r+1)$，属于较大集团的几率是 $r/(r+1)$. 作了这些修正后，方程(4.53)变为

$$B_{(r+1)n}=\left(\frac{1}{r+1}\right)^2 B_n+\left(\frac{r}{r+1}\right)^2 B_{rn}+2\frac{r}{(r+1)^2}(B_n+B_{rn}+1). \qquad (4.60)$$

这一方程也有形式为 $B_n \sim n^x$ 的幂函数解. 代入以上方程，我们就求得关于 x 的方程：

$$(r+1)^x=\left(\frac{1}{r+1}\right)^2+\left(\frac{r}{r+1}\right)^2 r^x+2\frac{r}{(r+1)^2}(1+r^x), \qquad (4.61)$$

指数 x 随比例 r 的上升而下降. 对于很大的 r，方程(4.61)退化为①

① 撰稿人在原文此处作 r 很小的假设，导出近似方程 $x=2(1+r^x)$. 由于按正文假设，r 是大颗粒质量比，显然应当有 $r>1$. 为此，我们将假设改为 $1/r$ 很小后导出近似方程(4.62). 巧合的是，两个近似方程的解在各自的假设下竟然是相同的. 考虑到 $1/r$ 很小的假设在逻辑上更自洽些，故此处予以采用. ——编者注

$$xr^x = 2. \quad (4.62)$$

像简单的鬼模型中一样,修正后模型形成的聚集集团中任意两个颗粒间的几何路径仍然是无规行走,因此有 $n \sim R^D$,其中

$$D = 2/x. \quad (4.63)$$

显然当 $1/r \to 0$ 时,这一所谓分形的维数趋于无穷大.可以把这一处理方法加以推广,以包括参与聚集的各种尺度的子集团的完整分布,而不只考虑某一固定的比例[22].推广后的模型预言的质量分布①D 比简单的"萨瑟兰鬼模型"得到的 3.4 略有增加,显示了胶体颗粒多分散性的影响.很清楚,想定量地说明动理聚集的 D,必须对参与聚集的集团的相对质量作符合实际的处理.

此模型第二个明显的缺陷是忽略了颗粒间的自回避.我们可以采用本章前些节对聚合物的处理方法来估计这一缺陷的严重性.我们对聚集体的结合过程作修正以保证自回避.让颗粒或颗粒集团以原来的方式结合,然后检查结合起来的集团是否有自相交.如有自相交,就丢弃该集团,如此继续直至大聚集体最后形成.如果对于大的集团,丢弃几率趋近于 1,丢弃过程对剩余下来的集团的平均性质就会有定性的影响.但是如果丢弃几率并不趋近 1,丢弃过程对剩余集团的平均性质就不会有定性的影响,像 D 这些标度指数也一定不会改变.

---

① 给定的集团在 t 时刻具有质量 n 的几率 $P(n,t)$ 叫做质量分布.要说明该分布随聚集过程的变化,必须考虑所有能使 n 集团的数目增加或减小的过程.一个 i 集团与一个 $n-i$ 集团的连接使 $P(n,t)$ 增加.一个 n 集团与任何其他集团的连接使 $P(n,t)$ 减小.i 集团与 j 集团结合的速率显然正比于它们的数目 $P(i,t)$ 和 $P(j,t)$.但是具有同样集团数目 P 的两个不同质量的对,不一定有同样的结合速率.我们把质量 i 与 j 的集团对的结合速率记做 $K(i,j)$.把所有使 n 集团的数目改变的过程加在一起,我们就得到所谓的 Smoluchowski 方程[23]:

$$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = \sum_{i,j} K(i,j)P(i,t)P(j,t)[\delta_{i+j,n} - \delta_{i,n} - \delta_{j,n}].$$

根据不同的结合速率 K,Smoluchowski 方程给出若干种不同类型的 P 分布.该方程本身是近似的,因为它只考虑了集团的质量,而忽略了其他变量,如集团的形状以及它们的空间位置.不过对于三维胶体溶液,相信这个方程是很合理的.文献[23]以很大的篇幅处理了这一问题.

通过以上推理我们可以看出，在维数 d 很高的空间里，自回避对分形维数 D 没有影响. 我们在第2章中讲过，当随机地把两个尺度为 R 的分形放在同一体积中时，在距离 R 内它们之间的平均相交数目以 $R^{D_1+D_2-d}$ 的方式上升. 当这一幂指数为负时，相交数目随 $R\to\infty$ 趋向于零. 因此，分形维数为 D 的两个聚集体在维数 $d>2D$ 的空间中没有相交. 即使两个聚集体在原点结合，相交数目也是有限的，不会随 R 无限制地增加. 所以在这些高维空间，自回避的几率是有限的，并且当集团尺度趋于无穷大时它不会趋于零. 所以自回避约束对于聚集过程不会有定性的影响，聚集体的分形维数 D 也不会改变. 对于 $D\approx3.4$ 的“萨瑟兰鬼”聚集体，当空间维数 $d>6.8$ 时，自回避对 D 没有影响. 如果用计算机在7维或更高维的虚拟空间上模拟聚集过程，即使加上自回避，得到的 D 也应该是3.4. 我们已经在聚合物中遇到过类似的性质：在维数大于4的空间里，聚合物的自回避对分形的维数没有影响.

然而在低维空间，自回避变得非常重要. 在聚合物中，丢弃过程对于紧致位形产生很大的影响. 丢弃过程之后剩余下的处于自回避位形的聚合物的尺度一般都会增加，它们的分形维数 D 则会减小. 可以预期聚集体也会有同样的定性行为，当空间维数 d 减小时，聚集体的分形维数 D 也应该逐步减小.

4.5.4 扩散置限聚集与反应置限聚集

鬼模型还有另一个不现实的方面，它无法说明集团为何要通过迁移运动结合起来. 乍一看来这一缺陷似乎并不严重. 在聚合物情况下，任何有关运动的问题对于分形维数都是不相干的. 这一论断之所以正确是因为聚合物的位形构成了平衡系综：给定位形的几率完全由玻尔兹曼原理描述. 玻尔兹曼几率只依赖于位形所对应的能量，而与任何运动无关. 但是我们这里处理的聚集体不是热力学平衡系统，聚集体的位形以及位形出现的几率是由不可逆的动理过程定义的. 因此，我们当然应该考虑各种类型的运动对聚集

体位形的影响.下面我们从鬼模型中设想出一个特殊的两个集团结合的位形,并考虑此一位形的出现几率.

在真实的胶体悬浮体中,两个集团得以相遇是由于布朗运动所造成的.两个集团是通过无规行走走到一起,而不是像鬼模型中那样被简单地一个挨一个放置.无规行走直接影响特定接触发生的几率.一个有意思的极限是当两个集团第一次接触时就粘在一起的情况.因此只有那些恰巧不改变集团间的接触而又形成结合位形的无规行走才是可能的.这一限制是自回避约束的一种形式.我们可以用几何的语言来表述此一限制.对于系综中的每个集团,如图 4.13 所示,通过在一个无规行走中移动该集团并包含该集团经过的所有空间点,来构造一个典型的无规行走历程.(为简便起见,在这一无规行走中只考虑平移运动;实际上也存在旋转运动,不过它对最后结果没有影响.)这样所得到的几何体是一个分形,其维数比集团本身的维数大 2.现在我们在这一集团以及另一集团中选择随机点,然后按照鬼模型把它们结合起来.这样形成的结合位形肯定只有两类:一类称为合格位形,即一个集团的无规行

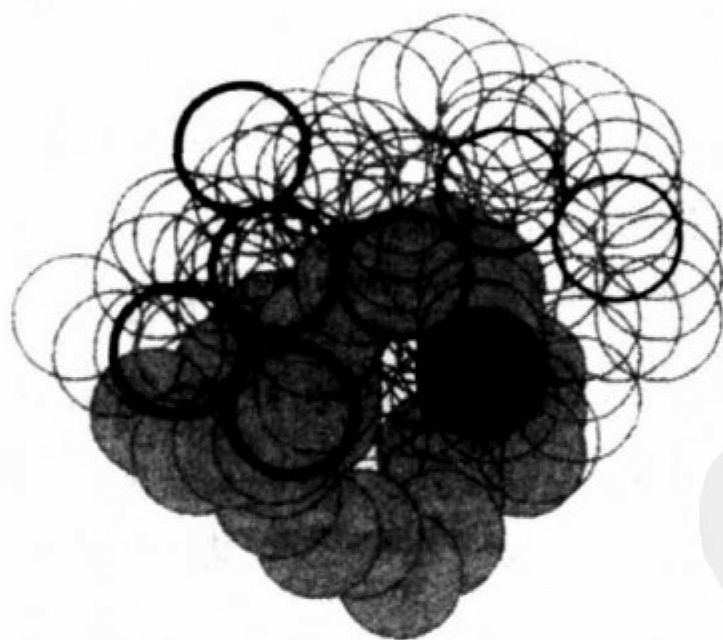


图 4.13 扩散置限聚集(diffusion-limited aggregation,简称 DLA)中的一个候选结合位形

阴影部分是右边集团无规行走的历史.为清晰表示其无规行走史,该集团的一个颗粒被涂黑.因为这一集团的无规行走史与另一集团许多次相交,所以这个位形应该被丢弃.

走不与另一集团相交；另一类称为不合格位形，无规行走与另一集团相交. 丢弃所有不合格位形，剩下的位形就全是合格结合位形了，其中的一个集团回避了另一集团的无规行走史①.

上面阐述的约束也是两个分形的互回避约束. 维数为 D 的分形的布朗运动史是维数为 $D+2$ 的分形. 处于半径为 R 的球内的分形中的每一颗粒的行走史都是一个无规行走，在球中大致有 R^2 个颗粒. 留下这些无规行走轨迹的颗粒数目就是分形的颗粒数目——大致为 R^D. 因此球内行走史的总颗粒数目大致为 $R^2R^D=R^{2+D}$. 与前面一样，在很高的空间维数 d，它一定是无关紧要的. 如果集团具有维数 D，只要 $(D+2)+D-d<0$，回避对 D 就没有效应. 当 $d\geqslant 8.8$ 时，对于"萨瑟兰鬼模型"这个条件成立. 显然，与前面讨论过的简单回避相比，这种无规行走回避有更强的效应. 对于较高的 d(从 8.8 到 6.8)，D 从它的渐近值开始降下来，我们相信在某一 d 上，它还要进一步下降. 胶体聚集时集团因布朗运动而迁移，并接触而被粘住，这类聚集称做扩散置限聚集. 在胶体溶液中这是最为普遍的聚集形式. 图 4.10 中的聚集体就是在扩散置限的条件下生成的.

某些时候限制聚集过程速率的并不是扩散. 可能发生的情况是，两颗粒即使相互邻近，它们的不可逆黏结也只有很小的几率. 事实上这正是稳定胶体中出现的情况. 在这类胶体溶液中，如果通过添加少量盐削弱其稳定性，能使颗粒间黏结速率加快到可以直接观察的程度. 不过此时的黏结速率仍可能比布朗运动引起的颗粒相遇速率低得多. 这一聚集方式叫做反应置限聚集(reaction-limited aggregation，简称 RLA). 在反应置限聚集方式中，某一时刻黏结在一起的两个集团实际上曾经有过多次相互靠近的机会.

---

① 在以上的做法中，我们把一个集团当做是静止的，另一个集团则以无规行走的方式迁移. 这相当于在一个集团的参考系中处理问题，由此所得结果与把两个集团都作为无规行走处理的实际情形是等价的.

因此与平衡态的情况一样，所有不相交的位形都是等几率的.（这里我们略去了阻止颗粒集团非常接近的局域排斥效应，并已将这类接近隐含在相交计数中.）于是，胶体颗粒结合方式与前述自回避"萨瑟兰鬼模型"中的方式完全一样：从所有相互接触的位形中随机地取出结合位形. 我们已经看到，与无规行走史回避扩散控制的情形相比，自回避"萨瑟兰鬼反应置限模型"所受的约束较弱. 因此我们预期，由这种结合方式所得聚合物的分形维数接近无约束鬼模型的大 D 情况，即 $D=3.4$.

扩散置限方式和反应置限方式是胶体悬浮液中最重要的聚集类型. 除它们之外，还有一些其他类型的有意义的聚集运动方式. 例如弹道聚集(ballistic aggregation)中，黏结集团不是作无规行走，而是走直线路径. 弹道聚集的一种形式是沉降聚集，其中的黏结集团受重力作用向下漂移，当较重的集团追上较轻的集团时就黏结在一起[24]. 大的复合状雪花就是由这一形式的聚集生成的.

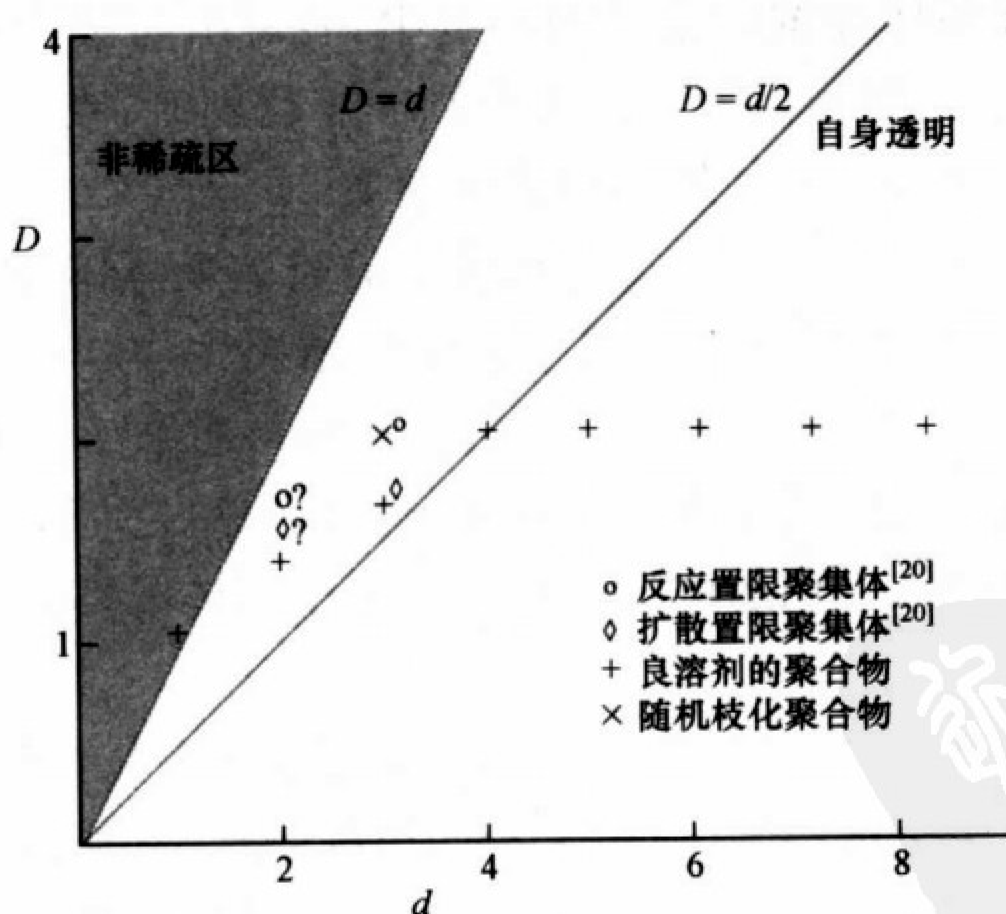


图 4.14 胶体聚集体以及其他分形的分形维数 D 与空间维数 d 的关系

通过前面的分析我们已经认识到，胶体聚集的许多因素对其结构产生深刻的影响，从而也影响了分形维数 D. 把所有这些因素

(诸如质量分布、反应速率、自回避等)的影响全部考虑进来估算实际的 D 值是一件相当复杂的工作.以上的解释虽说不上很深入,但是如我们所看到的,这些效应的定性特征是完全可以理解的.图4.14中总结了有关 D 的已知信息,这些信息主要是通过模拟获得的.模拟与实验之间的一致给予我们一种自信,即影响分形结构的一些本质性要点已经被识别出来了.

4.5.5 胶体聚集体的性质

正如本书第1章所指出的,胶体聚集体的分形结构使它们具有广泛的用途.像聚合物一样,胶体聚集体被用来稠化液体,并通过产生凝胶网络来固化液体.它们还被用来增强橡胶使之更加坚韧.在这些实际应用中,胶体聚集物分形表现出十分奇特的力学性质.采用第2章与本章前几节中对聚合物使用过的推理方法,容易理解这些特殊力学性质的起源.

胶体聚集体在浓度很低的溶液中,表现出与聚合物非常类似的力学性质.但是当溶液浓度上升到一定程度时,胶体聚集体会显示出与聚合物全然不同的独特力学性质.

液体中所含的只有极小体积分数的胶体聚集体能使液体的黏度显著地上升,原因与聚合物溶液中的情况一样.与聚合物一样,聚集体对于流是不透明的,因为它们的分形维数 $D>1$,从而剪切流不是透过它们而是绕着它们流动.这样一来,它们对流所产生的阻碍效应就好像它们的弥散体积内塞满了固体材料而不是近乎纯净的溶剂.

像聚合物一样,胶体聚集体也在稀溶液中产生渗透压.既然这些分形是互相不透明的,与聚合物的情况一样,它们的互排除体积正比于其弥散体积.渗透压缩性在聚集体溶液的散射中引起可探测到的效应.但是胶体聚集体产生的渗透压很弱,原因在于聚集体一般比聚合物大,在稀溶液中它们的浓度很小.

在较高浓度下胶体聚集体的特有性质开始显现.胶体聚集体

是一些能维持其自身形状的刚性结构. 于是当溶剂被移去后聚集体不容易像聚合物那样相互穿插. 聚集体宁肯承受来自邻近聚集体的挤压而弯曲或被压碎. 此时抵抗继续移走溶剂的宏观渗透压，不再起源于热涨落，而是由结构的微观弹性所致. 当聚集体结构受到压缩时，结合在一起的胶体颗粒发生形变. 形变产生应力，就如同胶结起来的宏观珠子链上发生的过程一样. 于是压力可以用胶体聚集体的有效弹性模量来表示.

已经用几种方法测量了胶体聚集体的弹性[25,26]，不过其标度行为还没有很好地建立. 尽管如此，测到的弹性性质看来与布朗(Brown)和 Ball 首先发表的简单的理论论点是一致的[25]. 测量弹性的一个方法是在两平行平板间夹住一个胶体聚集体，然后稍加压缩. 压缩使胶体聚集体少数最长的臂弯曲. 在这一过程中只有结构的一小部分储存能量. 由于构造形成本身的原因，完全刚性、不可逆的胶体聚集体中没有环状结构. 数值模拟时即使允许存在一些柔性和重新排列，除在几个颗粒尺度外，也不产生环状结构. 因此胶体聚集体只具有伸展出去的臂和许多边枝的树状结构. 在变形的时候只有伸展臂弯曲，并储存能量. 与整个聚集体相比伸展臂的生长要慢得多，因此只要取较大的聚集体就可以使伸展臂所占的比例为任意小.

使伸展臂位移距离 u 产生正比于 u 的恢复力. 如同使宏观金属丝形变一样，比例常数$K(R)$依赖于臂的形状. 从模拟研究所获得的启示是，胶体聚集体的伸展臂也是分形，其分形维数 C 略低于总分形维数. 于是长度为 R 的臂上的颗粒数目 M_a 遵从

$$M_a \approx (R/a)^C \tag{4.64}$$

的规律. 扩散置限聚集体的 C 大致为 1.26[27]，反应置限聚集体的 C 值为 1. 对于这两种类型的胶体聚集体，总结构的水平维数和垂直维数，依然不相上下. 知道了这些事实之后，我们就可以估算力常量 $K(R)$[28].

如果位移出现在臂的端点，则占主导地位的变形是臂的弯曲.

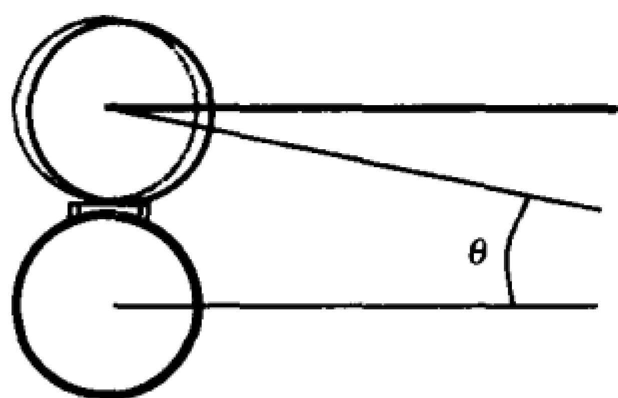


图 4.15　端点位移所引起的伸展臂内两珠粒的弯曲

未变形时两珠粒的位形用灰色标出，穿过珠粒的两条线在未变形位形中原来是相互平行的

如图 4.15 所示，相邻珠粒间的方向有一小的变化. 珠粒 i 中储存的能量 E_i 正比于弯曲角 θ_i 的平方，即有

$$E_i = k\theta_i^2, \tag{4.65}$$

式中 k 为比例系数. 当臂弯曲时，θ_i 会调节得使系统以最少能量 $\sum_i E_i$ 产生所需位移 u. 每个 θ_i 本身产生位移 $u_i=\theta_i r_i$. r_i 是从珠粒 i 到位移端的距离. 显然离端点越远珠粒的位移越大. 总弯曲的范围将包括从端点起数量级为 R 的距离内的所有珠粒. 所有这些珠粒都具有差不多的弯曲和角度 θ_i. 这一角度 θ 应该使得

$$u \approx \sum_i \theta R. \tag{4.66}$$

由于此一变形所涉及的珠粒的数目大致等于臂中珠粒的数目 M_a，于是有

$$\theta \approx u/(M_a R). \tag{4.67}$$

结果得到的能量 E 为

$$E = \sum_i E_i \approx kM_a\theta^2 \approx ku^2/(M_a R^2). \tag{4.68}$$

此式定义了所求的弹簧弹性常量 $K(R)$，即 u^2 的系数. 由 M_a 的分形定律可得

$$K(R) \approx kR^{-C-2}. \tag{4.69}$$

从这一基本弹性常量 $K(R)$ 可以推测具有体积分数 ϕ 的聚集体的总弹性. 当悬浮聚集体被压缩而产生弹性时，单个的聚集体间开始相互挤压. 这些聚集体处于交叠浓度：

$$\phi = \phi_i \approx (R/a)^{D-3}. \tag{4.70}$$

典型聚集体的最长的伸展臂因这些外部接触而形变. 如果此时施加一个小应变 γ，这些最长的伸展臂将被移动 $u \approx \gamma R$. 从而每一伸

展臂储存了

$$E = Ku^2 \approx kR^{-C-2}\gamma^2 R^2 \tag{4.71}$$

的能量. 由于每个聚集体只有几个这样的伸展臂,其数目并不随 R 增加,从而每聚集体体积储存的能量为 E/R^3 数量级. 综合起来,我们求得总体应变 γ 所产生的每单位体积能量为 $kR^{-C-3}\gamma^2$. 这一单位体积能量示式中 γ^2 的系数正是凝胶的弹性模量 G. 用体积分数表示,可看出 G 遵从以下规律:

$$G \approx k\phi^{(C+3)/(3-D)}a^{-3}. \tag{4.72}$$

图 4.16 给出了(4.72)式所预言的 ϕ 的幂次与实验数据的比较.

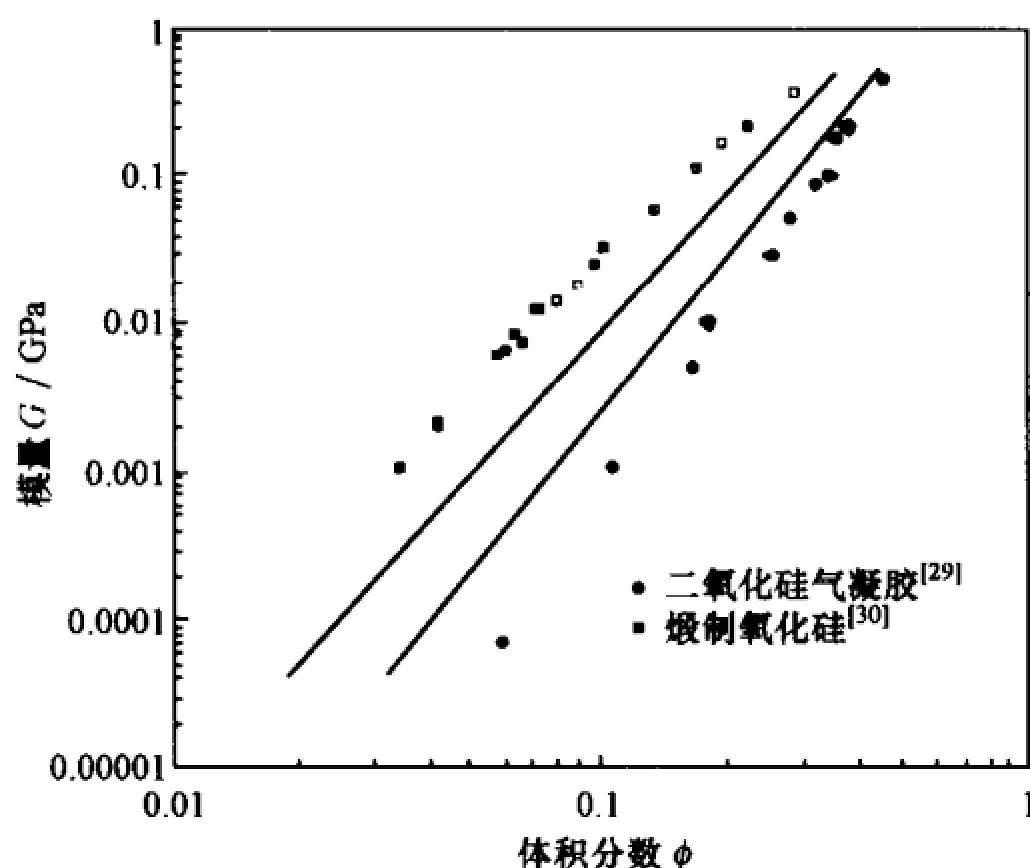


图 4.16 两种不同聚集体材料的模量与浓度关系
(根据文献[29]与[30]提供的数据)
在低浓度时实验接近了逾渗阈值,在此条件下可预期模量将被压低到预言的幂律以下. 斜率分别为 3.2 与 3.55 的两条直线表示方程(4.72)所预言的幂次律,包括了 D 与 C 中的实验不确定性[27,31].

像聚合物溶液一样,胶体聚集体的弹性性质能够预测,可以用 D 和 C 所代表的几何标度性质来量度. 同样与聚合物溶液相似,凝胶聚集体所具有的诸如体应变、切应变或其他类型应变的模

量都可用体积分数 ϕ 的同一幂次来标度. 导出这种标度律所用的推理,与对胶体聚集体施加的究竟是哪种具体变形无关.

附录:扩展对称性

聚合物的分形特性反映了聚合物的一种深刻的对称性——空间尺度扩展下的普遍不变性. 扩展不变性的意思是当聚合物上每一距离都乘以任意常数 λ 后,这些聚合物在统计上仍是一样的. 为了给出这一不变性的一个具有可操作性的定义,我们想象存在于类似聚合物所占据的空间中的一个随机点的集合,其每一点代表聚合物的一个单体. 然后我们取其内部的大量照片来研究这一对象. 这些相片的尺度应当远小于对象本身,但又必须远大于组成物的终极微结构,比如说单体的尺度. 这些照片的分辨率有限,所以单个点不可分辨,于是所研究对象就像云状物一样分布在整个照片上. 自然我们会选取那些中心浓度比较大的照片. 同样,也会调节照片的整体对比度以使我们可看清楚那些集合. 图 4.17 所显示的就是这样一些照片. 每一张照片都代表着某一密度 $\rho(r)$ 以某种方式在有限空间上的分布. 所谓扩展不变性,就是其中一个样本与不同空间放大率的另一样本相关的一种性质. 显然,如果没有一种客观的办法能区别一套照片与另一套照片,我们的随机对象就是扩展不变的. 图 4.17 所描绘的正是此一性质:图中所示的不同放大率的照片看来完全无法区分. 扩展不变集合的一个例子是一根竖直直线. 不论以怎样的放大率拍摄,其照片都是以相同的黑度通过中心的一条模糊线. 根本无法分辨某一张比另一张的放大率更大. 缺乏扩展不变性物体的例子是盘子里的肥皂泡沫. 我们通过重复制备这些泡沫而重复取样,并把每次取样的样品拍摄下来. 由于典型的肥皂泡在不同的放大率下具有不同的大小,不同放大率的照片可以很清楚地区分开来.

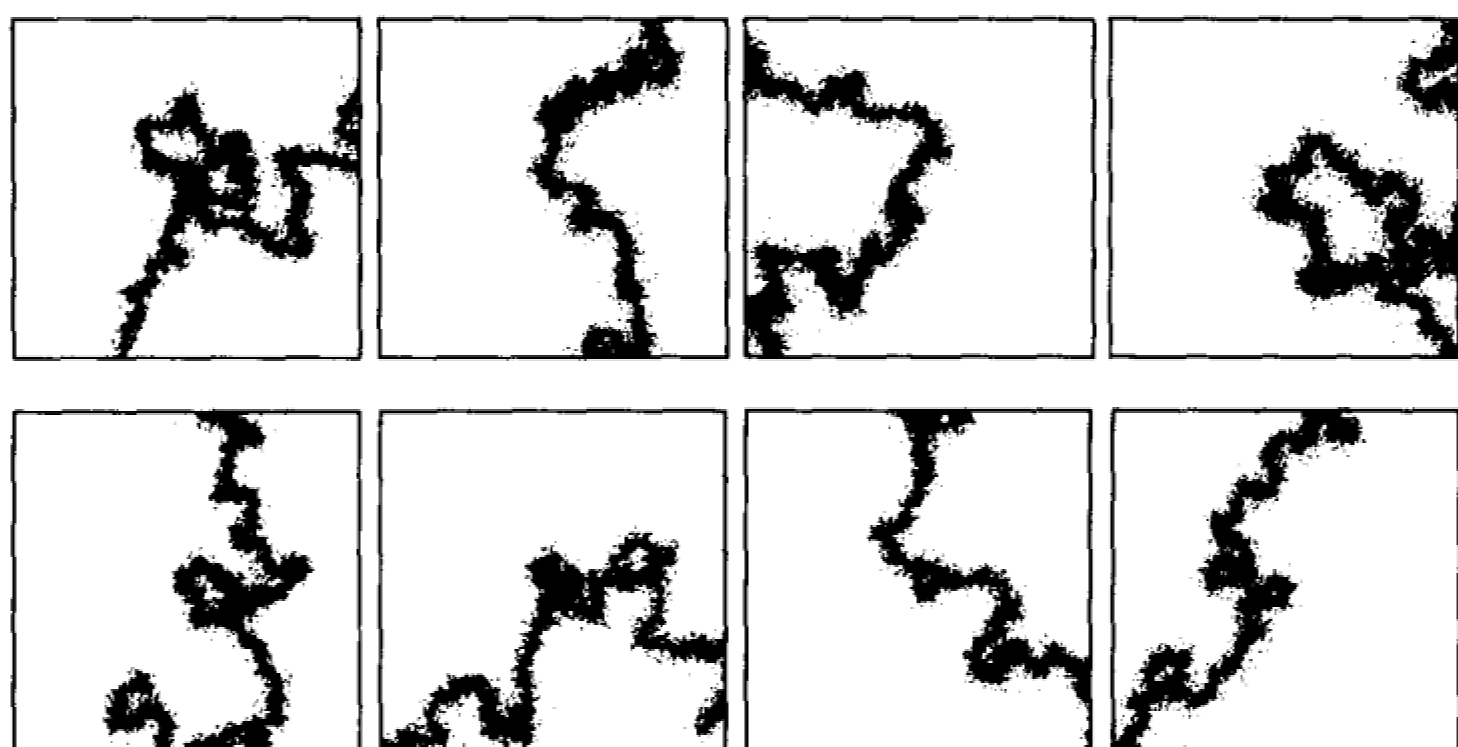


图 4.17　自回避无规行走聚合物长链的 8 个随机取样（我们之所以使用自回避聚合物链而不用简单无规行走聚合物是因为后者很难在二维空间上图示）图中有一半照片是另一半照片的 2.5 倍放大，单体位置被模糊到每张照片尺度的确定比例. 每张照片的中心都有一个单体. 两种放大率不同的照片在图中是随机摆放的，请读者猜猜哪张照片是放大了的？（聚合物是由 Olga Bakajin 于 1995 年用蒙特卡罗模拟产生并绘制的.）如果你想知道你猜对没有，请看本附录后面的答案.

为了以数学语言表述此一不变性，我们可以定义一个描写随机密度 $\rho(r)$ 的统计集合. 表征照片上各处密度 ρ 变化的一个方法是采用关联函数 $\langle\rho(r_1)\rho(r_2)\cdots\rho(r_k)\rangle_0$. 关联函数表达式的下标 0 表示样品是从坐标原点被占据了的那些照片中挑选的. 我们在正文中所讨论的局域密度是这些关联函数的最简单特例. 点 $r_1, r_2, \cdots, r_k$ 分别表示每张照片上的特殊点，比如说 r_1 可以是照片左上角向右 1 cm 处的那一点. 使用足够大的照片样本可将任何一个关联函数测量到任意精确度. 如果在一张放大了 λ^{-1} 倍的照片上完成同样的测量，就会得到 $\langle\rho(\lambda r_1)\rho(\lambda r_2)\cdots\rho(\lambda r_k)\rangle_0$. 扩展不变性意味着这两个统计是同样的：

$$\langle\rho(r_1)\rho(r_2)\cdots\rho(r_k)\rangle_0 = \mu_k(\lambda)\langle\rho(\lambda r_1)\rho(\lambda r_2)\cdots\rho(\lambda r_k)\rangle_0. \tag{4.73}$$

(4.73) 式等号右边的 $\mu_k(\lambda)$ 因子代表扩展所引起整体对比度的

可能改变.软物质中出现的许多结构都具有这种类型的扩展不变性.确认和探索此一对称性是近年来对软物质理解取得进步的重要来源之一.

我们可以用长度为 i 的聚合物片段的首末端距几率 $p(i,r)$：

$$p(i,r) = (\pi a^2 i)e^{-r^2/(a^2 i)}$$

来证明无限长无规行走聚合物的扩展对称性.把关联函数用片段的几率表示,可得到

$$\langle \rho(r_1)\rho(r_2)\cdots\rho(r_k)\rangle_0 = \lambda^k \langle \rho(\lambda r_1)\rho(\lambda r_2)\cdots\rho(\lambda r_k)\rangle_0. \quad (4.74)$$

将此结果与(4.73)式给出的普遍定义相比较,我们看到因子 μ 取了一种简单而有启发性的形式：这个因子是 λ 的幂次方,而幂正比于关联函数中密度因子 ρ 的数目.密度好像具有(长度)$^{-1}$而不是其标准的(长度)$^{-3}$的量纲.而这后一点,正是我们如果把聚合物所有的长度,包括单体长度都乘上一个 λ 因子后求得的标度.通过对比,扩展不变性适用于聚合物,一直到单体尺度都一样.$k=1$ 的情况表明聚合物是一个分形.用关联函数的形式表示,$k=1$ 时

$$\langle \rho(r)\rangle_0 = \lambda\langle \rho(\lambda r)\rangle_0. \quad (4.75)$$

令 $\lambda=$常数$/r$,这就相当于$\langle \rho(r)\rangle_0 \propto 1/r$：密度如同 $D=2$ 的分形一样,随着 r 的增大而减小,证实了我们前面的结论.一般而言,具有扩展对称性的密度形式是分形密度.

扩展不变性是统计规律性的一种方式,它对预言物质性质很重要.为了形象化地描绘这种统计规律性,我们再回到上面关于聚合物分形的分析.现在来考虑任一单体周围 r 距离内的原子总质量 $M(r)$.我们已经知道 M 对 r 的平均的标度是一个分形的标度.此一平均称为 $n(r)$,对于分形体此量以 r^D 的方式变化[①].给定时刻取得的 M 值围绕其平均值不断涨落.使用上面给出的扩展不变性,我们来看一下这个涨落到底有多大.不同的物理系统涨落的大小不同.例如给定的固体宏观体积内质量的涨落非常小,随着尺度

① 严格说,我们必须用单个基元片段质量去除平均 M 而得到 $n(r)$.

r 变大，M 取样的百分比将会成为无限小. 在另外的场合，M 的涨落却可能任意得难以约束. 例如，如果我们去掉聚合物单体必须处于大球中心的约束而去考虑移至聚合物弥散体积的任意位置的球，几乎永远都会得到 $M=0$ 的结果，仅仅在极为稀少的情况下会遇到球内含有单体. M 的分布肯定是非均匀的. 所以知道以单体为中心的球内 M 的涨落究竟有多么激烈是非常重要的. M 的涨落越平缓，聚合物行为的可预言程度就越高.

分析 M 涨落的方法之一是考虑类似 $\langle M^k\rangle$ 这样的矩. 可以很容易地用 $\langle\rho(r_1)\rho(r_2)\cdots\rho(r_k)\rangle_0$ 来表示此类矩. 利用 $\langle\rho(r_1)\rho(r_2)\cdots\rho(r_k)\rangle$ 的扩展不变性可以轻而易举地推测出这些矩是如何用取样尺度 r 标度的：$\langle M(\lambda r)^k\rangle=\lambda^{2k}\langle M(r)^k\rangle$. 此一标度律隐含着一种规律，因为它表示不同特征质量的比例与 r 无关，亦即 $[\langle M(r)^k\rangle]^{1/k}=C_k\langle M(r)\rangle$，其中 C_k 只不过是一个表征扩展对称性的数值因子. 于是，平均质量，均方根平均质量等，全都具有同一数量级. 知道了这些平均值中的任何一个，所有其他的值就都全部被近似地确定了. 表示这一规律的另一个方法是使用 M 取样值的几率分布函数 $P_r(M)$. 这时可以把 M 的 k 阶矩表示为

$$\langle M^k\rangle=\int \mathrm{d}M\cdot M^k P_r(M).$$

由于所有的矩都有同样标度，对于给定的 r，不管它们有多大，但都是有限的. 从而，当 $M\to\infty$ 时，$P(M)$ 必须比 M 的任何幂次方都下降得快. 进一步的分析可以证明 $P(M)$ 随着 M 增大指数下降. 对于小 M，这一分布函数也以 $\exp(-1/M)$ 的方式指数减小. 于是此分布函数便有示意图 4.18 所绘出的形式. $P(M)$ 也必

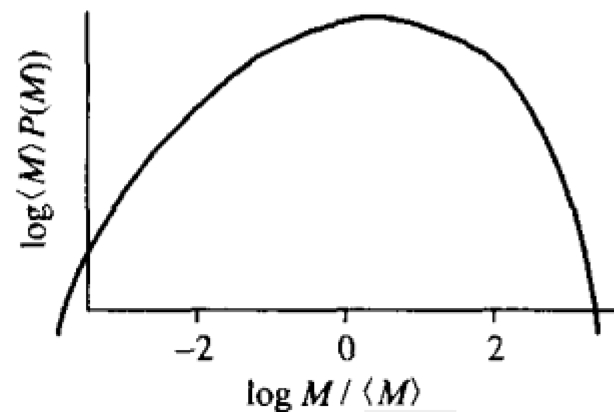


图 4.18　质量分布函数 $P(M)$ 的双对数定性示意图

变量 M 用 $\langle M\rangle$ 标度过，变量 P 用 M^{-1} 标度过，在此种标度下曲线是普适的. 在 M 很大与 M 很小时曲线具有向下的曲率表示 $P(M)$ 在 M 很大与 M 很小时比任何幂函数都下降得快.

须是普适的，因为可由普适函数$p(i,r)$把它计算出来.

与固体比较，聚合物$M(R)$的涨落很大，但分布相对宽度$(M-\langle M\rangle)^2/\langle M^2\rangle$并不随$r$而增大，但也并不趋于零①. 真实的良溶剂聚合物是扩展对称的[5]，其$\mu_k(\lambda)=(\lambda^{3-D})^k$. 他们的$P(M)$分布也被认为是具有普适性的并与图4.18相像[32]. 其他的分形体，比如胶体聚集体也被认为具有此种形式的扩展对称性.

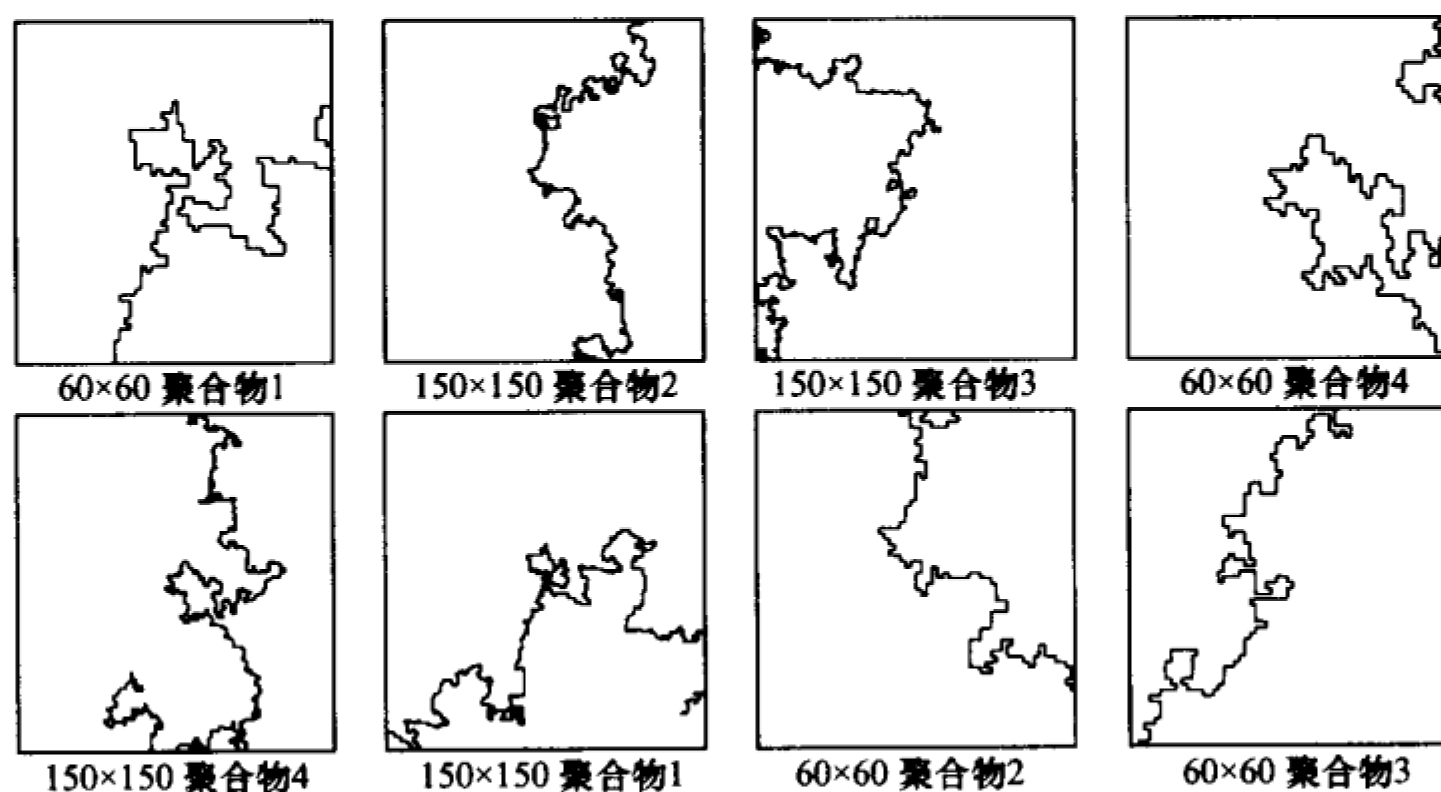


图4.19 消除模糊后图4.17中的聚合物

参考文献

[1] 本章内容取自 Witten T A, Pincus P A. Structured Fluids. New York: Oxford University Press, 2004 的原稿与 Witten T A. Rev. Mod. Phys., 1999, 70: 1531—1544.

[2] Elias H G. Macromolecules. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1984. 124

[3] Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982

① 有些被称为多重分形的已知点集具有更一般形式的标度不变性. 多重分形的一个例子是在带有电势为V的导体分形上的电荷分布. 多重分形密度表示式中λ的幂次并非简单正比于ρ因子的数目k. 因而多重分形具有$r\to\infty$时以不同速率发散的质量矩. 为了表征多重分形情况下M的涨落，必须分别确定所有矩的标度.

[4] Witten T A. Rèv. Mod. Phys., 1999, 70: 1531—1544

[5] Janink G. Des Cloizeaux J. Polymer in Solutions. Oxford: Oxford University Press, 1992

[6] Des Cloizeaux J, J. Phys. (Paris), 1970, 31: 715

[7] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1979

[8] LeGuillon J C, Zinn-Justin J. Phys. Rev. Lett., 1977, 39: 51

[9] Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1971. Chap. XII

[10] Moore M A, Bray A J. J. Phys. A, 1978, 11: 1353; Edwards S F, Singh P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1979, 75: 1001; Cosmas M K, Freed K F. J. Chem. Phys., 1978, 68: 4878

[11] Cotton J P et al., Phys. Rev. Lett., 1974, 32: 1170

[12] Pathria R K. Statistical Mechanics, London: Pergamon Press, 1972

[13] DuPlantir B. Europhys. Lett., 1986, 1: 491

[14] Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1971. Chapt. XII; M. Huggins, J. Phys. Chem., 1942, 46: 151; Ann. N. Y. Acad. Sci., 1942, 41: 1; J. Amer. Phys. Soc., 1942, 64: 1712

[15] Odijk T. J. Polym. Sci., 1977, 15: 477

[16] Stanley H E. Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena. New York: Oxford University Press, 1971

[17] Poulin P, Bibbete J, Weitz D A. J. Euro. Phys. B, 1999, 7: 277

[18] Meakin P. In: Domb C, Lebowitz J L. ed. Phase Transition and Critical Phenomena. vol. 12. New York: Academic Press, 1988. 335

[19] Jullien R, Botet R. Aggregation and Fractal Aggregates. Singapore: World Scientific, 1987

[20] Lin M Y et al., Nature, 1989, 339: 360

[21] Ball R C, Witten T A. J. Stat. Phys., 1984, 36: 873

[22] Botet R, J. Phys. A, 1985, 18: 847

[23] Van Dogen P G J. Ernst M H. J. Phys. A, 1985, 18: 2779

[24] Meakin P, Rev. Geophys., 1991, 29: 317

[25] Buscall R et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1988, 84: 4297

[26] Witten T A et al., J. Phys. I (Paris), 1993, 3: 367

[27] Meakin P, et al. J. Phys. A, 1984, 17: L975

[28] Kantor Y, Webmann J. Phys. Rev. Lett., 1984, 52: 1891

[29] Woignier T, Phalippou J. Revue de Phys. Appliquee, 1989, 24: C4-179

[30] Forsman J et al., Can. J. Phys., 1987, 65: 767

[31] Dimon P et al., Phys. Rev. Lett., 1986, 57: 595

[32] Sterner B M (待发表),他从数值上演示了二维自回避聚合物 $P(M)$ 的普适性并得到了 k 为正及 k 为负时的若干个数值系数 C_k 的值.

第 5 章　相互穿插结构①[1]

5.1　聚合物溶液

在前面的章节中阐明了只有单个聚合物链在溶液中时此链的行为，但是我们观察到的宏观液体性质却是由大量聚合物在溶剂中相互作用所产生的. 本节中我们将讨论聚合物的相互作用到底是如何改变其结构、能量和运动的.

5.1.1　稀溶液

当聚合物在溶液中离得很远，相互影响很弱时，聚合物间的相互作用是最容易处理的. 影响的主要效应反映在自由能上，因为其他聚合物的存在使得往溶液中添加另一个聚合物所需做的功发生了改变. 为了计算此效应，从这样一个初始状态开始：在此状态下只有给定的链上的单体之间存在相互作用，不同链上的单体之间没有相互作用. 尽管链间没有相互作用，但把 N 个聚合物限制在体积为 Ω 的溶液中还是需要做功. 在 4.4.3 小节讨论通过做功压缩理想气体以及讨论排除体积 b_2 时，我们就已经看到了这一点. 根据定义使溶液体积改变 $d\Omega$ 所需做的功为 $-\Pi d\Omega$（Π 是渗透压）. 当引入不同链上单体的相互作用时，这个功以及 Π 都要跟着改变. 引入相互作用需要做的功 V 与第 4 章讨论自相互作用时得到的功应当有相同的形式：

$$V = T(N^2/\Omega)B_2, \tag{5.1}$$

---

① 本章取自 Witten T A, Pincus P A. Structured Fluids. New York: Oxford University Press, 2004 的原稿.

B_2 是两条聚合物链的互排除体积. 和第4章中一样,这一排除体积一定能用聚合物对分布函数 $g_p(r)$ 来表示,即有

$$B_2 = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3 r \cdot (1 - g_p(r)). \tag{5.2}$$

V 的出现表明压缩体积 $\mathrm{d}\Omega$ 的每一点增加都伴随有一个附加功 $-(\mathrm{d}V/\mathrm{d}\Omega)\mathrm{d}\Omega$. 于是 V 使渗透压 Π 增加了 $-\mathrm{d}V/\mathrm{d}\Omega$ 的量:

$$\Pi = \Pi_0 - \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{NT}{\Omega}\left[1 + B_2\frac{N}{\Omega} + O\left(\frac{N}{\Omega}\right)^2\right], \tag{5.3}$$

其中 Π_0 为理想溶液压强. 这一渗透压公式对于任何溶质分子都适用,不同聚合物的特性表现在排除体积 B_2 对分子量 n 和分子尺寸 R 的依赖关系上. 通过考虑聚合物的对关联函数 $g_p(r)$,我们可以推断 B_2 的行为. 当 $r \geqslant R$ 时,两个聚合物都在对方的影响范围之外,因此 $g_p(r)$ 应接近于1. 但是当 $r<R$ 时,g_p 就有可能受到强烈的影响. 为了量度这种影响的大小,设想聚合物处在良溶剂(即单体具有 $b_2>0$ 的溶剂)中. 我们已经知道,通过排除距离小于 $b_2^{1/3}$ 数量级的两个单体的位形可以描述 b_2 的效应. 为了看清这种排除的影响,我们随机取出两个聚合物位形,把它们移到相距 $r<R$ 处,二者如有相交就排除,如不相交则保留. $g_p(r)$ 就是经过这种排除得以保留的几率,亦即两位形无相交的几率. 如在上面已经看到的,当 $r<R$ 时,平均相交数为

$$\langle M_{AB}(r)\rangle \sim r^{2D-d} \sim r^{1/3}①, \tag{5.4}$$

两位形不相接触的几率远小于1. 例如当 $R\to\infty$ 时,对于所有小于固定分数 αR 的 r 都有 $g_p(r)<1/2$. (这是两个相互不透明的聚合物的一个结果.)这就给出了 B_2 的下界:

$$B_2 = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3 r \cdot (1 - g_p(r)) > \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}\,\frac{4\pi}{3}(\alpha R)^3\right]. \tag{5.5}$$

另外,由于聚合物不能在比其尺度大得多的区域里相互排斥,所以 B_2 不能增加得比 R^3 更快. 因此一定存在某个常数 C 使 $B_2<CR^3$,

---

① 从现在起我们将利用 Flory 的 D 值,注意真实的数值可能与此值有微小差异.

这就给出了 B_2 的上界. 鉴于上下两个限界的存在,当 $R\to\infty$ 时 B_2/R^3 一定为有限(并大于 0). 聚合物使渗透压 Π 上升,因为它们看起来像是半径为 R 数量级的、互相不容渗透的球. 这是聚合物相互不透明的一个后果.

问题 5.1 硬球气体的渗透压

半径为 R 的硬球稀薄气体的 $g(r)$ 当 $r<2R$ 时为零,其他情况为 1.

(a) 求这种气体的排除体积 B_2.

(b) $\phi=N(4/3)\pi R^3/\Omega$ 为球所占的体积分数. 体积分数为多大时,渗透压中的 B_2 项等于理想气体项?(可供比较的几个有趣的数字:密堆积晶体的体积分数为 74%;无规密堆积的体积分数为 69%.)

聚合物相互不透明的进一步的重要后果隐含在当 $R\to\infty$ 时 B_2/R^3 为有限这一事实中. 我们曾经论证过,只要单体的排除体积 b_2 为正,它就是有限的. 这意味着当 $b_2\to 0$ 时,B_2/R^3 仍具有有限极限. 更精确地说,即对于任意固定的 b_2,无论它怎样小,只要 R 足够大总可以达到同一 B_2/R^3. B_2/R^3 的极限显然与 b_2 无关. 在保证 b_2 足够小的条件下,可以任意改变 b_2 而不使 B_2/R^3 有显著的变化. 其实 $b_2\ll R^3$ 已算得上是足够小了,因为这里没有可与 b_2 比较的其他相关长度标度. 我们已论证过,当 b_2 为正时,溶剂的影响是通过 b_2 才起作用的. 因此,任何自排斥的柔软聚合物都会达到相同的 B_2/R^3 值,即此极限值是普适的. 虽然我们能以令人信服的方式证明此极限值的普适性[2],但却只能粗略地计算该极限的数值. 因此,对 B_2/R^3 的最准确的估计是从像图 5.1 那样的实验数据中获得的. 把散射实验中得到的回转半径取做 R_G(见问题 4.10),我们得到

$$B_2/R_G^3 = 4.75 \pm 0.5^{[3]}.$$

表示这一普适性的另一种方法是，把 R_t 定义为和聚合物有相同 B_2 的刚球的半径：

$$B_2 \equiv 4\left(\frac{4}{3}\right)\pi R_t^3, \tag{5.6}$$

则 R_t/R_G 亦为普适常数. 我们在 5.2.3 小节的表 5.2 中列出了该常数以及后面要介绍的其他几个普适比例常数.

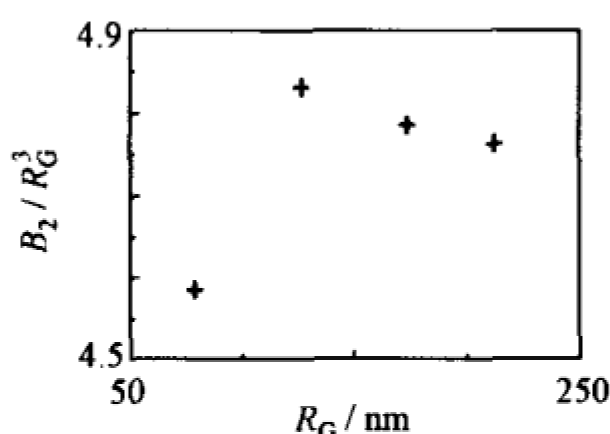


图 5.1 文献[3]给出的比值 B_2/R_G^3 对 R_G 的关系
实验证实此一比值与链长无关，这是在苯中加不同分子量的聚苯乙烯链的实验取得的数据.

随着聚合物浓度从零开始增加，聚合物相互作用对渗透压 Π 的贡献也愈显重要，方程(5.1)中含 B_2 的项增大到与理想溶液压强 Π_0 有同样的大小. 出现这种情况的浓度为 $N/\Omega=1/B_2$，这是聚合物溶液浓度的一个重要值. 在该浓度下聚合物链间距离 $(\Omega/N)^{1/3}\approx B_2^{-1/3}$，如前所述它具有 R 的数量级. 若在此浓度的溶液中随机地加入聚合物，则有不少聚合物会发生交叠. 相应的单体浓度 $nN/\Omega=n/B_2$ 称为交叠浓度 ρ^*. ρ^* 与给定的链体积中的平均单体密度 n/R^3 是同一数量级的. 已知该密度的行为是 $R^{D-d}\sim R^{-4/3}$，当 $R\to\infty$时，ρ^* 变成无限小. 显然当 $\rho\ll\rho^*$ 时，聚合物相互作用在渗透压或溶液的能量中起的作用很小. 反之，当 $\rho\geqslant\rho^*$ 时，聚合物相互作用则起重要作用. 与交叠浓度上的 Π 相似，相互作用能与单位链体积的热能是同一数量级的，即有 $\Pi\approx 2\Pi_0\approx TR^{-3}$.

5.1.2 亚浓溶液

对长聚合物来说，当 $\rho\approx\rho^*$ 时，溶液仍几乎全是溶剂. 因此可以取走一大部分溶剂，使得溶液的浓度大于 ρ^*，这时只含少量的溶剂. 这样的溶液称为亚浓溶液(semi-dilute solution). 小分子溶液并没有对应的亚浓情况. 在某有限密度 ρ，小分子已开始相互作用. 因此，在所有溶剂被取走前只可以使浓度比 ρ^* 提高有限比例. 亚浓区域的存在的条件是，溶质和分形聚合物一样，应该是稀疏的.

当愈来愈多的溶剂被移去，先得到浓缩溶液，然后当移去所有溶剂时，便得到纯聚合物液体. 这种液体称做聚合物熔体，其单体密度为 $\rho_{\max}$. 一个重要的浓度指标是密度与熔体密度之比 $\rho/\rho_{\max}$，称之为体积分数，以 ϕ 表示. 交叠体积分数 ϕ^* 当然远小于熔体的体积分数 1. 体积分数跟组成链的单体的定义无关，所以可用它明确地度量浓度. 对一般分子量为 10^5 的碳氢聚合物来说，其 ϕ^* 约为 1/100.

当浓度高于 ϕ^* 时，聚合物的空间结构显著改变. 可以用类似于局域密度 $\langle\rho\rangle_0$ 的局域体积分数来表示该结构：

$$\langle\phi(r)\rangle_0 \equiv \langle\rho(r)\rangle_0/\rho_{\max}. \tag{5.7}$$

当 $r\ll R$ 时，可以把 $\langle\phi(r)\rangle_0$ 与 r 的关系写成

$$\langle\phi(r)\rangle_0 = (A/r)^{d-D}; \tag{5.8}$$

长度量 A 与聚合物和溶剂的类别有关，但与聚合物自身的长度 n 无关. 以苯中的聚苯乙烯为例，$A\approx 10\,\text{Å}$. 当 $\phi\gg\phi^*$ 时，在某一距离 $r\ll R$ 上有 $\langle\phi(r)\rangle_0=\phi$. 这一距离称为相关长度，记做

$$\xi_\phi = A\phi^{-1/(d-D)}, \tag{5.9}$$

它在描述溶液的结构中起重要作用. 当我们考虑单体附近远小于 ξ_ϕ 的区域时，局域密度远大于平均密度，于是平均密度对自回避

相互作用的影响不大. 我们推断,在该区域的那部分聚合物受其他聚合物的影响很小. 但当距离大于 ξ_ϕ 时,原来的 $\langle\phi(r)\rangle_0$ 远小于平均体积分数 ϕ, 即经过原点的链对总密度的贡献非常细微,从而其他链可以强烈地改变自回避相互作用. 通常把距离 ξ_ϕ 内的链段称为"链滴"(blob). 可以把每条链想象成是一串链滴. 如图 5.2 所示,链滴具有内部结构,比较而言不受其他链的影响.

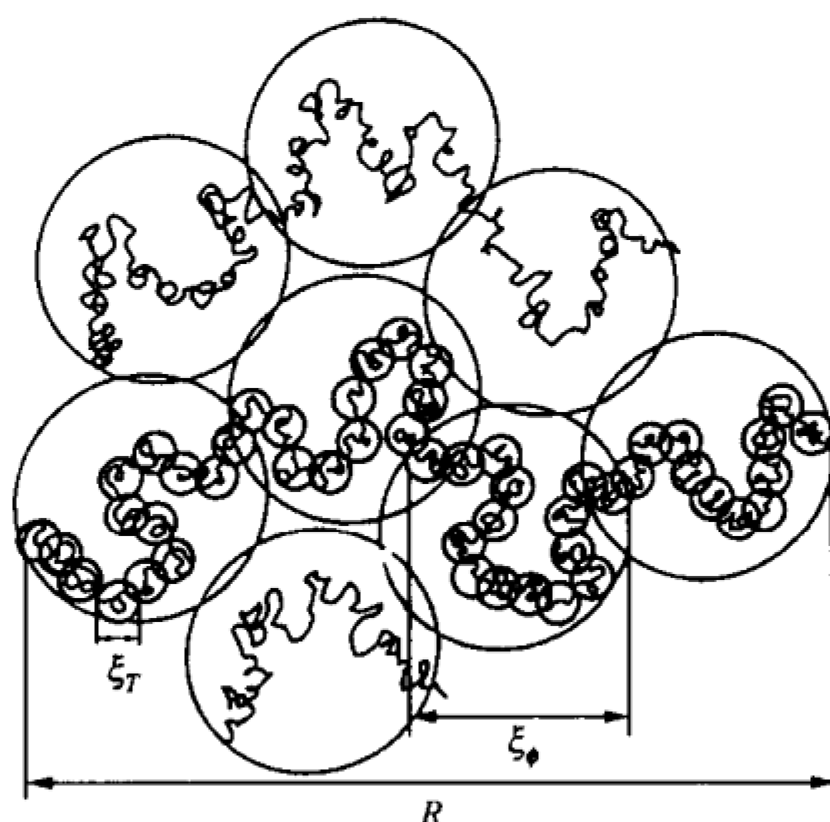


图 5.2 长度 R 距离内聚合物链的链滴($\xi=\xi_\phi$)和热团($\xi=\xi_T$)示意图

为了看出自回避如何在远长于 ξ_ϕ 的尺度上发挥作用,我们考虑链上两个距离很大的链滴之间的总体接触. 第 4 章中已知,链的膨胀与其单体的相互排除体积 b_2 有关. 这里可以将链滴看做单体. 为了求出两个链滴的 b_2,想象在由 k 个链滴组成的链的亚浓溶液中掺入单链滴链的混合稀溶液. 由于链滴与链滴之间的相互穿插被大大抑制,情况就相当于其他格点全部由多格点的分子占据的晶格上的单体格气. 前面在单体相互作用和溶剂的质量的讨论中,我们已经讨论过多格点溶剂的效应. 那里我们看到,扩大的溶剂分子使单格点分子之间的 b_2 减小为原来的 $1/k$. 现在溶剂分子的角色由聚合物扮演,k 则是在一条链上链滴的数目.

为了衡量 b_2 减小的重要性，我们考虑没有膨胀时链内的有效接触数目. 链的半径 R 数量级为 $\xi k^{1/2}$，体积数量级为 $(\xi k^{1/2})^3$. k 个链滴中每一个约与同一链上 kb_2/R^3 个其他的链滴有效相交. 因此有效相交数目为 k^2b_2/R^3. 考虑到 R 和 b_2 对 k 的依赖关系，得到有效相交数目为 $k^{2-1-3/2}\sim k^{-1/2}$. 因此单体间的有效相互作用能为 $k_BTk^{-1/2}$的数量级——远小于热能量. 因为聚合物胀大约需要数量级为 k_BT 的功，因而相互作用能不足以令聚合物显著地胀大. 我们推断在尺度 ξ_ϕ 之外，链具有未受扰动的无规行走结构，就像链团在无规行走一样. 局域密度的行为如图 5.3 所示. 从原点向外，在链滴的半径范围之内，链的密度以自回避无规行走的方式降低，而该范围以外以无规行走的方式降低. 原点附近其他链的单体局域密度因受到抑制而降低，在链滴半径以外局域密度则很大. 密度降低与距离的关系也满足一个与 D 无关的幂函数形式[2]. 计算显示幂指数的数值约为 0.8.

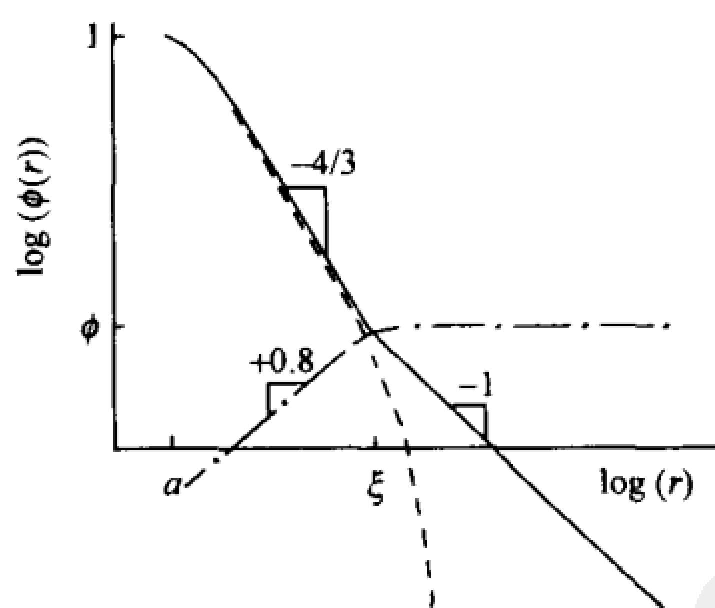


图 5.3 浓度 ϕ 很低的亚浓溶液中与单体离开 r 处的局域体积分数 $\phi(r)$

其中实线表示通过原点的链上的单体体积分数；点画线表示其他链的体积分数. 纵横两轴皆取了对数，因此幂律关系表现为直线. 在链滴尺寸 ξ 之内，总体积分数主要是经过原点的链的贡献. 在距离 ξ 以外，总体积分数主要是其他链的贡献. 虚线给出过剩密度 $\langle\phi(r)\rangle_0-\langle\phi(\infty)\rangle_0$，它随衰减长度 ξ_t 以指数形式衰减到零.

以上预期的行为可以用散射实验来证明.可以用同位素标识少数的链来测量溶液中单个链的密度分布.与预期的一致,在小于ξ_ϕ的尺度上,它们有自回避链的分形维数(即 5/3),而在远大于ξ_ϕ的距离上,则取无规行走的分形维数 2[2],如图 4.6 所示.每一无规行走链有数量级为R^{-1}的自密度.在总密度固定条件下,链变长时自密度可以变得任意小.保持一定总密度,通过增加链的长度,链的弥散体积R^3内就会有愈来愈多的链,这些链必然互相穿插.当ϕ增加到大于交叠浓度ϕ^*时,相互穿插就愈来愈厉害.当我们考虑溶液如何流动时,相互穿透是重要的概念.

链滴图像对于描述亚浓态的相互作用能和渗透压也很有用.以上我们已经知道,一条链上距离大于ξ_ϕ的小片段之间的相互作用相对于链与链之间的相互作用是不重要的.就相互作用而言,在化学上同一链距离很远的部分与其他链没有差别.这等于说,假如将链都切成像链滴般大小的片段,不会对相互作用能量有很大的影响.但对于切断了的链,我们可以估计能量,因为这时链处于交叠浓度ϕ^*.它们的距离约为其大小ξ_ϕ数量级.如前所述,在ϕ^*时,每一切分链段的相互作用能量约为T,即每链滴为T.对于渗透压有同样的关系,即有$\Pi\approx T\xi_\phi^{-3}$.在亚浓区域内,相互作用能与渗透压对链的长度不敏感.

按上述推理推测,$\Pi\xi_\phi^3/T$是数量级为 1 的有限数,与溶剂的良好与否(如b_2/a^3)无关.在这一意义下,它与 5.1.1 小节中的量B_2/R^3类似.根据同样的理由,这一比例也是普适的.对不同聚合物与不同溶剂的散射实验进行的测量[4]表明,$\Pi/T=(3.2\xi_\phi)^{-3}$.由于$\phi=\langle\phi(\xi_\phi)\rangle_0=(A/\xi_\phi)^{-4/3}$,我们得到$\Pi/T=(3.2A)^{-3}\phi^{9/4}$.图 5.4 给出确证此一普适性的一些实验结果.图中显示,通过适当的标度,整个$\Pi(\phi)$函数是普适的.

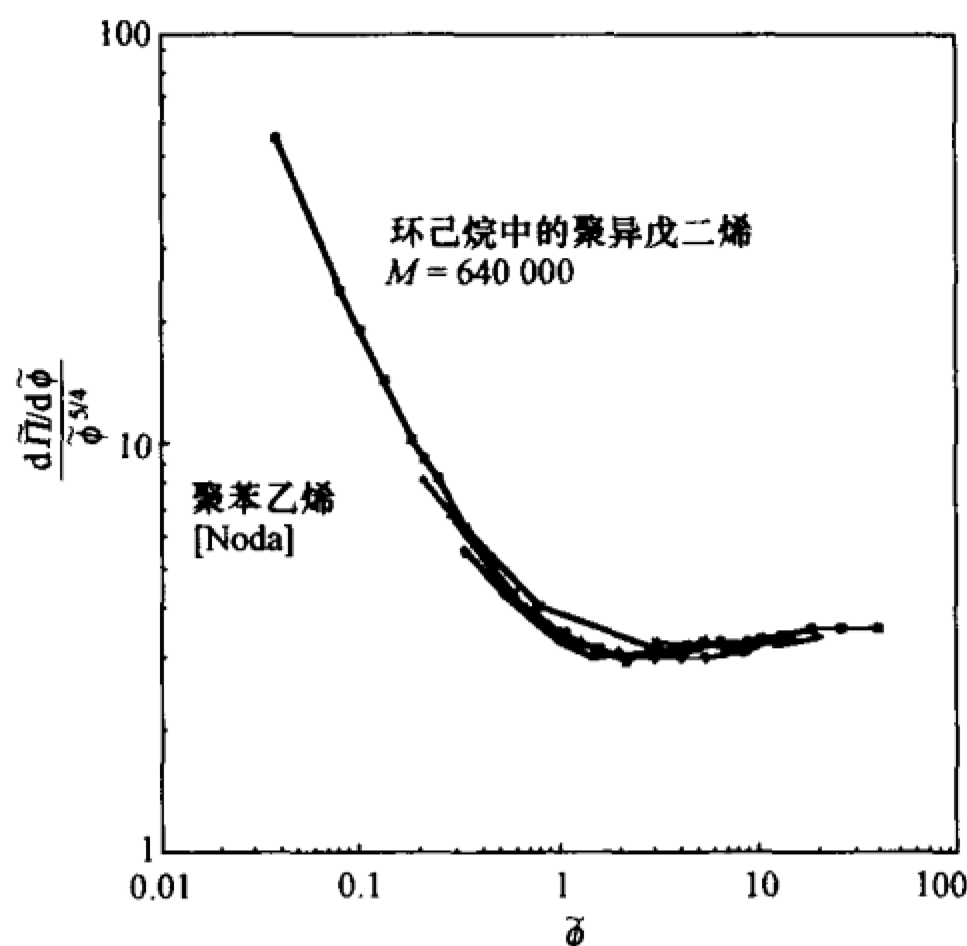


图 5.4 不同聚合物和不同良溶剂中，约化渗透压缩系数 $d\tilde{\Pi}/d\tilde{\phi}$ 与约化体积分数 $\tilde{\phi}=\phi/\phi^*$ 间的关系

对每个聚合物样品，将 $d\tilde{\Pi}/d\tilde{\phi}$ 约化使它在低浓度时趋于 1. $\tilde{\phi}$ 的约化使 $d^2\tilde{\Pi}/d\tilde{\phi}^2$ 在低浓度时趋于 2. 数据取自文献[4]给出的环己烷中的聚异戊二烯(polyisoprene，简称 PI)样品和文献[5]给出的三种不同分子量的聚苯乙烯. 理论[6]预测，重正化后的压强是重正化后的浓度的普适函数. 理论也预测，$d\tilde{\Pi}/d\tilde{\phi}$ 在高浓度时具有 $\tilde{\phi}^p$ 的标度行为，指数 p 接近 5/4. 因此，在大 $\tilde{\phi}$ 时，$d\tilde{\Pi}/d\tilde{\phi}/\tilde{\phi}^{5/4}$ 应趋于一(近乎)不变的值. 这两个预测都被实验证实.

问题 5.2 压缩率的求和定则

当把散射体分散在液体中时，即使散射体间有颇强的相互作用，$S(q)$ 的小 q 极限仍有通常的解释. 在该极限下，散射波只感受到散射体密度的大尺度变化. 在这样大的尺度上，可以把散射体看做具有均匀密度，只是在点与点之间略微有独立的随机变化. 在 4.2 节已提到过，均匀密度不能引起散射，但密度的微小变化可以引起散射. 按照方程(4.18)有

$$S(q\to 0)=\int d^3r\Big/M\lim_{q\to 0}\Big[\int d^3r'\cdot\langle\rho(0)\rho(r')\rangle\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}')\Big],$$

M 为样品中散射体的数目. 极限 $q\to 0$ 与 $q=0$ 并不相同. 如果 $q=0$,所有沿着出射光束的前向散射都会被误计下来,因此 $S(0)$似乎与样品大小成正比. 要除去这种虚贡献,我们注意到只要 $q\neq 0$,给 $\rho(r)$加上一常数并不会影响散射(因为 $\int(\text{常数})\mathrm{d}^3r\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}q\cdot r}=0$). 因此,我们以 $\rho(r)-\bar{\rho}$ 代替 $\rho(r)$,其中 $\bar{\rho}=M\Big/\int \mathrm{d}^3 r$ 为散射体的平均密度. 作这样的选择后,可以取 $q\to 0$ 的极限:

$$S(q\to 0)=\frac{1}{\bar{\rho}}\langle(\rho(0)-\bar{\rho})\int \mathrm{d}^3r'\cdot(\rho(r')-\bar{\rho})\rangle.$$

考虑样品中某一大体积 Ω 内的散射. 在该体积内的散射体数目 N 为$\int_\Omega \mathrm{d}^3r\cdot\rho(r)$,平均值为$\bar{N}=\bar{\rho}\Omega$. 以 N 表示,有

$$S(q\to 0)=\frac{1}{\bar{\rho}}\langle(\rho(r)-\bar{\rho})(N-\bar{N})\rangle=\langle(N-\bar{N})^2\rangle/\bar{N}.$$

故 $q\to 0$ 时的散射测量的是平均密度的均方涨落.(不过我们还未证明这一公式与所选的体积 Ω 无关!)

这些涨落与热力学量有关. 我们记得$\langle(N-\bar{N})^2\rangle$这样的平均值可以表示为

$$\langle(N-\bar{N})^2\rangle=\frac{\int \mathrm{d}N\cdot\exp(-\mathscr{F}(N)/T)(N-\bar{N})^2}{\int \mathrm{d}N\cdot\exp(-\mathscr{F}(N)/T)},$$

其中 $\mathscr{F}(N)$是体积 Ω 内有 N 个粒子的液体的自由能.(由于此式中含有从体积 Ω 中将粒子推向周围液体的功,因而它并非体积 Ω 中有 N 个粒子的孤立系统的自由能!)$\mathscr{F}(N)$必定正比于 Ω,即 $\mathscr{F}(N)=\Omega f(\rho)$. 因 Ω 很大,即使 N 在 $\bar{N}$ 附近的小涨落也是重要的. 在 $\bar{N}$ 附近的小范围内,$\mathscr{F}(N)$可写成 $\mathscr{F}(N)=\Omega\left(f(\bar{\rho})+\frac{1}{2}f''\Big|_{\bar{\rho}}(\rho-\bar{\rho})^2\right)$ 或其等价形式 $\mathscr{F}(N)=\Omega(a+b(N-\bar{N})^2/\Omega^2)$.

(a) 用系数 b 和温度 T 来表示$\langle(N-\bar{N})^2\rangle$.

(b) 对一般的 ρ,以 $f(\rho)$、$f(\rho')$等表示 N 不变时的渗透压 $\Pi(\rho)=-\partial\mathscr{F}/\partial\Omega$.

(c) 找出 $\mathrm{d}\Pi/\mathrm{d}\rho$ 与 f 及其导数的关系.

(d) 综合(a)和(c)的结果,证明 $S(q\to0)=T(\mathrm{d}\Pi/\mathrm{d}\rho)^{-1}$.

建议实验 5.A 聚合物溶液的混浊性

前面的问题已表明,如果介质的溶质密度可压缩,便可引起光散射.图 5.4 的数据便是按这一关系得到的.已经讨论过,聚合物溶液的压缩率随着浓度的增加而降低.这表示溶液对光的散射很少.我们可以用眼看着聚合物溶液来观察散射.溶液并不很透明,有点呈乳状或混浊态.用激光笔指向溶液,可以显示这种混浊性.从侧面可以看到光束.侧向散射光的强度正比于 $S(q)$,其中 $1/q$ 为 100 nm 或更大.由于 $1/q$ 远大于溶液中的相关长度 ξ,可以将 q 视为 0.所以侧向散射强度正比于溶液的渗透压压缩率.具体地说,若 ρ 为单位体积的散射体数目,Ω 为光束体积,则散射体数目为 $\Omega\rho$,散射强度便为 $I\propto(\Omega\rho)S(q)$.如果我们以固定光束照射浓度 ρ 愈来愈高的溶液,则 $S(q)=T/(\mathrm{d}\Pi/\mathrm{d}\rho)\approx\rho^{-5/4}$,即如图 5.4 所示.因此 $I\approx\rho^{-1/4}$,即随着浓度增加散射光变得微弱.

用激光笔和不同浓度的明胶溶液,读者可以证明上述预测的行为.先制备浓度变化范围很大的一些明胶溶液.(注意保持一定的温度不让它们凝固,因为凝胶会产生理论考虑以外的额外散射.)可以用照相机内的测光器来量度散射光强度.读者也可以把两个样品并排放在一起,让激光光束对它们作同样的照射.这时会发现一个样品的散射比另一个样品要强.然后降低照射强散射介质的光束的强度,直至两个散射强度大致相同为止.读者可以用遮盖部分光束的方法来降低光束强度.另一个方法是从不同的角度观测散射光.虽然 $S(q)$ 应与角度无关,但以较小的角度观测,光束显得较为光亮,因为在这一投影面积下我们看到较多的散射体.即看到的光强度正比于 $1/\sin\theta$,其中 $\theta=0$ 为光束方向.读者可以照

亮两个样品，并从不同角度观察两光束，直到这两束光的强度大致相等为止.

5.1.3 浓溶液与熔体

随着浓度在 ϕ^* 以上不断增大，关联长度渐渐缩短，最后不能再将链滴当做渐近很长的自回避链，这便进入浓溶液的范畴. 若单体的排除体积 b_2 很小，链要达到一定的尺度 ξ_T 才会显现自回避特性. 因为 b_2 与温度有关，此尺度一般也与温度有关，因而称之为"热团"(thermal blob)①[7](见图 5.2). 即使在具有大 b_2 的良溶剂内，团的渐近图像也会在小尺度下失效. 无规行走中的独立走步数已经不够大，团内的浓度也不再低得可以把单体看做稀溶液. 在这些浓度下，亚浓溶液的一般普适行为不再有效. 当溶剂的体积分数变小，取走剩余溶剂引致的渗透压大幅度地提高，直至达到熔体状态时液体基本变成不可压缩的. 但链并不自回避的特性依然继续保持：除了最小的尺度之外，链始终具有简单无规行走的特性.

5.2 聚合物溶液内的运动

软物质的大部分独特而又有实际意义的行为都牵涉到其流动方式. 现在来讨论引起软物质这些独特流动现象的分子运动性质. 本着先简后繁的原则，我们从研究平衡态静止液体内的聚合物分子运动开始. 在考虑聚合物之前，先讨论一个比较简单的问题：半径为 R 的胶体球在液体中是如何运动的？

---

① 可以由 b_2 来推断热团的大小，方法是要求团的相互作用能与未受扰动的团的弹性能相当，即有 $1: Tn^2b_2/\xi_T^3 \approx T$，$n$ 为热团中单体的数目，即 $\xi_T^2 = na^2$，因此有 $\xi_T \approx a^4/b_2$. 在前面讨论 θ 溶剂时，曾用同样的准则来确定 b_2 的哪个值能使整条链大幅度地胀大.

5.2.1 单个球的布朗运动

悬浮在液体中的物体会随周围液体的热涨落而运动. 这小节中我们将讨论此种运动的幅度与溶剂黏性之间的关系. 溶剂的无规运动在长时间上是统计独立的,因此在长时间上物体运动是无规行走. 从前面关于无规行走聚合物的讨论中可知,无规行走的长时间行为只与单独走步的均方位移$\langle r^2\rangle_1$有关. 为方便起见,我们任意地选取走步. 设想粒子在间距为$\sqrt{\langle r^2\rangle_1}\equiv b$的立方点阵上移动. 为了进行各种讨论的方便,定义几率流密度$j(t,r)$为每一时间间隔Δt内通过r处的假想表面上单位面积的行走体的平均数目. 为确定起见,我们考虑两个点阵平面间的一个假想的水平平面. 设想某个平滑分布$b^3p(t,r)$给出t时刻行走体位于点阵上位置r处的几率. 假如行走体恰好在假想平面之上,那么它向下通过平面的几率为1/6. 发生这一走步的总几率为$(1/6)b^3p(t,r)$. 另外,假如行走体刚好在假想平面之下,即在$r-b$处,则其向上移动通过平面的净几率为$(1/6)b^3p(t,r-b)$. 在这一点通过平面的几率流b^2j_z是这两个几率之差. 因为假定p在点阵间距的尺度上平滑地变化,可以将b^2j_z表示成

$$b^2j_z=-\frac{1}{6}\frac{b^3}{\Delta t}\frac{\partial p}{\partial z}. \tag{5.10}$$

考虑任意方向的几率流就有

$$j=-\left[\frac{1}{6}\frac{b^2}{\Delta t}\right]\nabla p, \tag{5.11}$$

方括号内的系数称为扩散常数ζ①. 为进一步了解布朗运动,我们问ζ的大小是由什么决定的. 现在考虑一简单粒子——半径为R

---

① ζ与扩散常数的通常定义相一致. 在每一时间间隔Δt,随机行走体取长度为b的独立走步,因此均方位移为$\langle r^2\rangle(t)=b^2t/\Delta t$. 但是按照定义,扩散常数为$\zeta$的扩散粒子在某一方向上的均方位移是$\langle x^2\rangle(t)=2\zeta t$. 注意到经过一个时间间隔后$r$处$p$的变化等于在该时间间隔内进入$r$格点的几率流的总和,以此就可得到熟知的几率$p(t,r)$的扩散方程,$\Delta p=\Delta t\,\nabla\cdot j=\Delta t\zeta\,\nabla^2 p$. 此方程与无规行走的几率方程 (4.11) 的形式相同.

的胶体球的布朗运动. 可以把球周围的溶剂看成速度场为 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)$ 的连续流体. 球面上的流体速度必须等于球的速度,但在别处速度可以因为热激发而涨落,$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})$的任何位形都具有第3章中的玻尔兹曼原理给出的几率. 幸运的是,利用爱因斯坦[8]所发现的技巧,我们可以不必详细处理颗粒涨落而决定其扩散常数 ζ. 爱因斯坦指出,物体的 ζ 和曳引系数 Γ 之间有一个严格的关系①. 曳引系数描写以慢速度 v 牵引物体所需的力. 为了理解爱因斯坦关系,设想布朗粒子受到一个弱引力场的作用,引力场施加在粒子上力的大小为 F. 预期粒子在引力场的作用下会以正比于 F 的平均速度 $\langle v\rangle$缓慢下降. 这一比例关系定义了曳引系数 Γ,即

$$F=-\Gamma\langle v\rangle. \tag{5.12}$$

如果粒子处于 r 的几率为 $p(r)$,这一运动引起向下的几率流密度

$$j_\Gamma(r)=p(r)\langle v\rangle=-p(r)F/\Gamma. \tag{5.13}$$

当引力场作用时间足够长使得胶体粒子达到热平衡态时,$p(r)$成为由玻尔兹曼原理给出的稳恒分布:

$$p(r)=Z^{-1}\exp(-Fz/T), \tag{5.14}$$

其中 F 为引力,z 为高度,Z 为归一化常数. 由于 $p(r)$是非均匀的,如上所述,它会引起向上的扩散流

$$j_\zeta=-\zeta\nabla p. \tag{5.15}$$

假如重力突然消失,便可以立刻观察到几率流

$$j_\zeta=\zeta\frac{F}{T}p. \tag{5.16}$$

但在重力作用下的平衡态不会有净几率流(否则 $p(r)$会与时间有关),于是有 $j_\zeta+j_\Gamma=0$ 或

$$\zeta\frac{F}{T}p=\frac{pF}{\Gamma}. \tag{5.17}$$

由此得到两点结论:第一,与上面所预料的一样,引力所引起的颗

① 这一爱因斯坦关系是更普遍的涨落-耗散定理的一个特例. 涨落-耗散定理把任一要求做功的微扰与处在热平衡状态的未受扰系统的另一个涨落量联系起来[9].

粒平均速度$\langle v\rangle$的确正比于作用力 F；第二，曳引系数的值由联系曳引系数与扩散常数的爱因斯坦关系 $\Gamma=T/\zeta$ 给出.

可以利用通常的流体力学来计算曳引系数 Γ[10]，并由此理解曳引力与扩散. 不用流体力学的机制，亦可以理解 Γ 的基本行为. 我们先回忆已在第 2 章讨论过的简单剪切流中力与速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})$的关系. 在剪切流情况下，$x$ 方向的流沿着 z 方向变化. 我们已讨论过，流在相邻流体元间传递力. 把流体元看做是边长为 b 的小立方体. 垂直于 z 方向的流体元表面单位面积所受到的 x 方向力为 $\sigma_{zx}=\eta_s\partial v_x/\partial z$. 每个流体元含有动量 $b^3\rho_s v$，其中 ρ_s 为流体的密度. 作用在流体元上的任何净力都会引起流体元动量的改变：

$$\partial(\rho_s v_x)/\partial t = \partial\sigma/\partial z. \tag{5.18}$$

用黏度表示可把此一关系改写为

$$\partial v_x/\partial t = [\eta_s/\rho_s]\partial^2 v_x/\partial z^2, \tag{5.19}$$

这里假定了 ρ_s,η_s 均为常数. 这类似于描述无规行走运动的扩散定律. 它说明动量沿垂直于动量方向的扩散，扩散系数与黏度成正比，并称为“运动黏度”.

当动量发生在胶体粒子这样的点上时，动量的传递较为复杂. 要分析这种情况，考虑时间 $t=0$ 时在原点处向下作用的小冲量. 因此初始的速度场是空间上的 δ 函数，动量会向无限远传播. 考虑动量传播的一个简便方法是，把速度场写成平面波的叠加：

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t) = \sum_k \boldsymbol{v}_k(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{5.20}$$

对于 $\boldsymbol{v}_k\perp\boldsymbol{k}$ 的横向分量，可以利用上一段中的动量扩散方程：

$$\partial v_k/\partial t = \eta_s/\rho_s k^2 v_k. \tag{5.21}$$

但是仅仅横向分量还不足以产生初始冲量扰动. 一部分的扰动是纵向的，即 $\boldsymbol{v}_k/\!/\boldsymbol{k}$ 的分量. 显然纵波使液体发生局域的压缩. 要知道这种扰动是如何传播的，就要了解压缩会引起什么样的力. 即是说，扰动传播与液体的压缩率有关，仅用黏度还不足以对之进行描述.

从普通物理学可知，当介质受到局域压缩时会产生声波. 因此

作为对冲量的响应，出现了两种定性上不同的扰动传播方式. 扰动的纵向部分以声速传播. 当源以接近声速的速度移动时，声波可以携带可观的动量. 但对于这里所考虑的缓慢运动，声波的产生和液体的压缩都不重要. 可以将流体视做不可压缩的. 扰动的横向部分以扩散的形式传播. 像所有其他的扩散现象一样，正比于 r^2 的时间内扰动扩散的距离为 r. 在初始的 δ 函数扰动中，所有的波分量 $\boldsymbol{v}_k$ 都相等. 对于每个 k 值有两个横向波振幅和一个纵向波振幅，在不可压缩流体中只有横向的波幅能持久保留.

现在考虑一个在静止流体中受到向下常力 F 作用的粒子的速度场. 可以利用上一段中的方法，通过把所有横向波的贡献加在一起，来确定该速度场. 不过我们采用的方法是将常数力对球的作用看成一系列的冲量. 在 $t \approx r^2/(\eta_s/\rho_s)$ 时刻，冲量引致的动量到达 r. 因此半径为 r 的球体积内的动量约为

$$Ft = Fr^2\rho_s/\eta_s. \tag{5.22}$$

在较长时间后，动量开始以产生时的速率流出球体. 用速度场来表示，动量大约为 $\int_{r'<r} d^3r' \cdot \rho_s v(r')$. 分别将这两个动量表示式对 r 求导数，得出

$$Fr\rho_s/\eta_s \approx r^2\rho_s v(r), \tag{5.23}$$

或

$$v(r) \approx F/(\eta_s r). \tag{5.24}$$

实际上，$v(r)$ 的精确表达式是所谓 Oseen 张量①[6]，

$$\boldsymbol{v}(r) = \frac{|\boldsymbol{F}|}{8\pi\eta_s r}(\hat{F} + (\hat{F}\cdot\hat{r})\hat{r}), \tag{5.25}$$

其中 $\hat{F}$ 和 $\hat{r}$ 分别是 $\boldsymbol{F}$ 和 $\boldsymbol{r}$ 方向的单位矢量，小括号中的因子只跟矢量 $\boldsymbol{r}$ 与 $\boldsymbol{v}$ 及与 $\boldsymbol{F}$ 的夹角有关. 这是略去 $\boldsymbol{v}$ 场的纵向部分的后果. 假如只考虑向下的力所引起的向下速度，紧靠点源上下的速度是其两侧速度的两倍. 流场中也存在垂直于力 F 的速度，流体围

① Oseen 张量的推导请参见本章附录.

绕粒子从其旁边流过.在分析溶剂如何在如聚合物似的稀疏物体附近流动时,我们需要使用 Oseen 张量.

为了求得曳引力,我们令外力做功的速率等于黏性流中的耗散功率 P.后者具有$\int d^3r \cdot \eta_s \dot{\gamma}^2$的形式,其中 $\dot{\gamma}$是流体的剪切率.在简单的剪切流中,剪切率是速度在剪切方向的导数.一般流动中它是速度的各导数的组合.Oseen 场中

$$\dot{\gamma} \approx dv/dr \approx F/r^2, \tag{5.26}$$

所以功率密度为

$$\dot{w}(r) = \eta_s \dot{\gamma} \approx F^2/(\eta_s r^4). \tag{5.27}$$

Ossen 场中半径 R 外耗散的功率大约为

$$\int_R^{\infty} d^3r \cdot \dot{w}(r) \approx F^2/(\eta_s R). \tag{5.28}$$

功率的耗散主要是在物体尺寸数量级的短距离 R 内发生的.由于外力做功速率为

$$F\langle v \rangle = F^2/\Gamma, \tag{5.29}$$

我们推出 $F^2/\Gamma = P \approx F^2/(\eta_s R)$,即有

$$1/\Gamma \approx 1/(\eta_s R). \tag{5.30}$$

对于球体,可以精确计算耗散率并得到

$$\Gamma = 6\pi\eta_s R. \tag{5.31}$$

利用上面给出的爱因斯坦关系 $\Gamma = T/\zeta$,便得到扩散常数的斯托克斯(Stokes)公式[10]

$$\zeta = T/(6\pi\eta_s R). \tag{5.32}$$

扩散常数反比于球的尺度.注意到只有温度、黏度和半径出现在公式中,因此由量纲分析也一定可以得出这一标度行为.

在室温下,大多数简单液体都有大致相同的黏度.于是同样尺寸的粒子在大部分溶剂中以大致相同的速率扩散.下面这个数字可以使我们有一个直观概念:半径为 $R = 61$ Å 的球,1 μs 内在水中扩散的距离达到其自身的半径.在这段时间内,均方位移为 R^2.

本小节证明了粒子的扩散运动遵循与无规行走聚合物相同的定量规律,而且还证明了,如果只适当考虑与动量相垂直的横向流,则离开颗粒的动量流亦由扩散方程支配. 前面所研究过的无规行走聚合物的每一方面都与粒子扩散运动和扩散动量流有相互对应的内容. 在表 5.1 中列出了这些相互对应的性质.

表 5.1 d 维空间中的三种类型的扩散

物理量	无规行走聚合物	扩散粒子	扩散动量
因变量	几率 $p(n,r)$	粒子密度 $\rho(r)$	动量密度 $\rho_m \boldsymbol{v}$ ①
独立变量	单体数目 n	时间 t	时间 t
物质常数	$\langle r^2\rangle_1/(2d)$	扩散常数 ζ	运动学黏度 ν
扩散方程	$\frac{\partial p}{\partial n}=\frac{\langle r^2\rangle_1}{2d}\nabla^2 p$	$\frac{\partial \rho}{\partial t}=\zeta\nabla^2\rho$	$\frac{\partial v_\perp}{\partial t}$② $=\nu\nabla^2 v_\perp$
离开点源的均方距离	$\langle r^2\rangle_1 n$	$2d\zeta t$	$2d\nu t$
局域密度 ($d=3$)	与任意单体相距 r 处的单体密度 $3/(\pi\langle r^2\rangle_1 r)$	与每单位时间 i 个粒子的稳态点源相距 r 处的粒子密度 $i/(2\pi\zeta r)$	常曳引力 F 作用下与粒子相距 r 处的速度 $\frac{\rho_m\lvert F\rvert}{8\pi\nu r}[\hat{F}+(\hat{F}\cdot\hat{r})\hat{r}]$

① ρ_m 是流体的质量密度.

② 符号 $v_\perp$ 应以正文中讨论过的傅里叶变换的方式来理解. $\boldsymbol{v}$ 的这一部分构成了垂直于 $\boldsymbol{v}$ 的波矢.

5.2.2 内禀黏性

上一小节讨论了液体黏性对浸入物体运动的影响. 实际上浸入液体中的大物体也能影响液体的性质,比如说增大溶液的黏度,反过来又影响物体自身运动. 第 2 章讲过,剪切流是以如图 5.5 所示的剪切率 $\dot{\gamma}=\mathrm{d}v/\mathrm{d}z$ 来表征的. 当没有溶质存在时,剪切流的 $\dot{\gamma}_0$ 值处处均匀,并有均匀的能量耗散率 $\dot{w}_0=\eta_s\dot{\gamma}_0^2$. 像球体这样的固态物体浸入液体后,必然会影响流并增加耗散. 由于这些物体的存在使原来给定的宏观流速率所对应的耗散增加,这就相当于增大

了液体的宏观黏度.这一增大是探测流体中是否存在结构的主要方法.为了理解这种扰动的机制,我们考虑水平方向滑动的两平板间的剪切流中半径为 R 的单个胶体球.此时溶剂在球附近流动,这就使得球外的剪切率 $\dot{\gamma}$ 增加,从而胶体球的出现使剪切流偏离了原来具有最小耗散的均匀状态①.在胶体球内,单位体积的耗散 $\dot{w}(r)=0$.但在紧挨着球的外部区域的 $\dot{w}(r)$ 一定要增加.原因在于沿通过球心的垂直线(或其他垂直线)对剪切率 $\dot{\gamma}$ 的积分必等于两平板间的速度之差,由于球内的剪切率为零,所以球外上、下方的剪切率必须大于 $\dot{\gamma}_0$ 才能补偿球内剪切率为零所产生的影响.球对 $v(r)$ 所产生的扰动主要集中在球面附近.可以把它想象为以球内每点为中心的很多 Oseen 张量的总和.这些 Oseen 张量产生以 $1/r$ 的方式减小的速度场,如前面讨论曳引力时所知,得到的剪切率 $\dot{\gamma}(r)=\mathrm{d}v/\mathrm{d}r$ 将以 $1/r^2$ 的方式减小.为了补偿球内减少了的剪切率,在距离 $r\approx R$ 内,$\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0$ 必须远大于 1.在同一区域内,耗散 $\dot{w}(r)/\dot{w}_0$ 亦必远大于 1.球所产生的效应是在球大小的范围内使耗散以一个有限的因子增加.也就是说,附加耗散 $\int \mathrm{d}^3r\cdot(\dot{w}(r)-\dot{w}_0)$ 约为 $\dot{w}_0R^3$.

考虑了此一附加耗散就可求出增加的黏度.一方面黏度由 $\langle\dot{w}\rangle=\eta\dot{\gamma}^2$ 定义,其中 $\dot{\gamma}$ 为平均速度梯度;另一方面若流体的体积为 Ω,则有

$$\begin{aligned}\Omega\langle\dot{w}\rangle &= \dot{w}_0\Omega+\int(\dot{w}(r)-\dot{w}_0)\mathrm{d}^3r\\ &= \dot{w}_0\left[\Omega+\int(\dot{w}(r)/\dot{w}_0-1)\mathrm{d}^3r\right],\end{aligned} \tag{5.33}$$

① 在黏性液体和其他很多力正比于速度的系统中,能量耗散率必然是速度的二次函数.在这些系统中,稳态速度场是使能量耗散率取极小的场.这可由流体动力学方程加以证明.这些方程是牛顿(Newton)运动定律应用于这些线性力时的体现(参见文献[11]的 4.6 节).

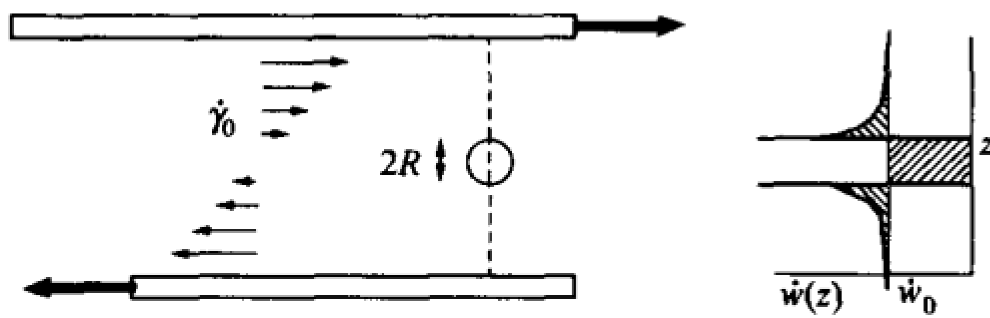


图 5.5　单个球在液体中产生的附加黏性耗散

箭头显示未受扰动的速度场，剪切率为 $\dot{\gamma}_0$. 右边的小图显示通过球中心的垂直虚线上的耗散速率. 远离球处耗散速率 $\dot{w}(z)$ 取未受扰动的值 $\dot{w}_0$. 在球面附近剪切率和耗散速率都增加，二者在球内均为零. $\int(\dot{w}(r)-\dot{w}_0)\mathrm{d}^3r$ 为球所引起的附加耗散，由图中的阴影部分表示.

其中第一项代表流体中未扰动流产生的耗散，第二项代表球附近产生的附加耗散. 在与球体积 $V=(4/3)\pi R^3$ 相当的体积内被积函数值很大. 将球周围速度场的表示式代入，积分即可用显式写出[10,12]，结果是

$$\int(\dot{w}(r)/\dot{w}_0-1)\mathrm{d}^3r=(5/2)V. \tag{5.34}$$

现在一个球所引起的耗散相当于 5/2 个球体积内原来耗散的两倍. 比较耗散的两个表示式可得

$$\eta=\eta_s\left[1+\frac{5V}{2\Omega}\right]. \tag{5.35}$$

若溶液中有 N 个相互远离的球，总耗散便是所有球耗散的叠加：

$$\eta=\eta_s\left[1+\frac{5}{2}\left\{\frac{NV}{\Omega}\right\}+O\left(\frac{N}{\Omega}\right)^2\right]. \tag{5.36}$$

花括号中的量是球的体积分数 ϕ. 黏度的相对增加正好是流中受显著扰动的那部分体积所占的比例. 黏度只表示总的受扰动体积，而不能辨别溶质物体的数目. 溶质对黏度的效应一般由“内禀黏度”$[\eta]$来表征①：

$$\eta\equiv\eta_s(1+[\eta]\phi+\cdots). \tag{5.37}$$

① 这里和一般的物理化学教科书中的标准定义略有不同. 在标准的定义中使用每单位体积质量表示浓度，不用体积分数 ϕ.

对于不是硬球的物体，可定义“黏度半径”R_v，它表示与该物体有同样黏性效应的球的半径. 根据 R_v 的定义可将内禀黏度表示为

$$[\eta] = \frac{5}{2}\left(\frac{4}{3}\pi R_v^3/V_d\right), \tag{5.38}$$

其中 V_d 是浸入物体所替代的体积(加入一个物体后总体积的增加)，因此$[\eta]$实际是物体周围的流体动力学扰动体积与替代体积 V_d 之比的量度①.

5.2.3 稀溶液中的聚合物：流体动力学不透明度

与硬球附近的流一样，聚合物附近的流也会发生变化. 由于聚合物具有稀疏结构和可变形性这两个特点，使得含聚合物的溶剂流与含硬球的溶剂流究竟会相似到多大程度成为有待弄清楚的问题. 下面我们将会看到，在与溶剂相互作用时，聚合物显得非常硬，即聚合物很像硬球.

聚合物在溶剂中被拖动时会受到曳引力. 假如拖动速度足够慢，曳引力远小于使之产生变形的力(此力$\approx k_BT/R$)，则聚合物的形变可以忽略不计. 为方便讨论，我们将聚合物看成 n 个珠粒组成的珠串，珠粒的半径为 b，珠粒与珠粒间有长度为 $a \gg b$ 的幻影键(phantom bond). 此键之所以被称为幻影键，是因为假定它和溶剂没有相互作用. 于是珠串上的每颗珠粒现在都扮演着上节中讲过的动量点源的角色. 为了估算曳引力，把坐标系取在以平均速度向下移动的聚合物上. 在该坐标系内，流体有(向上的)渐近速度 v_∞. 先假设聚合物相对于流是透明的，即流透过聚合物线团时所

---

① 类似的行为亦在标量的扩散场中出现，例如导体内的载荷子. 假如在一块平板材料中嵌入一理想导电球，就会使球周围的电流密度 j 和耗散都增大，由 $w(r)=\sigma j^2$ 定义的平均电导率 σ 也随之增加. 总电导率以一因子增加，此增大因子为球体积与一普适常数的乘积. 此类行为与空间维数有关. 在二维情形下，一个嵌入圆盘引起的效应并不仅局限于圆盘区域，电导率的增加远大于圆盘的面积分数. 对于二维流动情况也相同.

受的扰动很小①. 每颗珠粒附近流的速度为 v_∞ 的数量级，作用于每个珠粒上的向下的力 F 也都差不多.

在这一假设下，可以求出珠粒引起的回流(backflow). 第 i 颗珠粒引起的速度场 $v_i(r)$ 可由 Oseen 张量算出，约为 $v_i(r)\approx F/(\eta_s(r-r_i))$. 于是溶剂在聚合物内 r 点处的向上速度大约是

$$v_\infty-\sum_i v_i(r)\simeq v_\infty-\int d^3r_0\cdot\rho(r_0)F/(\eta_s(r-r_0)).\tag{5.39}$$

如果我们以聚合物上的一颗珠粒为坐标原点，聚合物平均局域密度

$$\rho(r_0)=\langle\rho(r_0)\rangle_0\approx r_0^{D-3},\tag{5.40}$$

其中 D 为聚合物的分形维数，于是有

$$v(r)-v_\infty\sim\int^R d^3r_0\cdot r_0^{D-3}(r-r_0)^{-1}.\tag{5.41}$$

这个积分与计算 M_{AB} 的公式(4.25)有同样的形式. M_{AB} 是三维空间中维数为 D 和 2 的两个分形间的相交数目. 对于任何 $D>1$ 的分形(包括我们的聚合物)，积分成为 R 的正幂函数. 我们把这些分形称做对于流是不透明的. 应该注意的是，无论单个珠粒的尺寸如何细小以及珠粒与流体的作用如何微弱，只要 R 足够大，都会得出分形对于流不透明的结果.

我们从聚合物对于流透明的前提出发，得出了聚合物对于流不透明的结果. 正好说明一开头所作的每一珠粒都感受到未受扰动速度 v_∞ 的假设是不正确的. 因为这将导致 $v(r)-v_\infty$ 随着 R 而发散的结论. 如果这样的话，回流将比渐近速度还大. 要避免这一显然荒谬的结果，我们的结论是，分形内的流体速度应远小于 v_∞，因此珠粒上的力 F_i 亦远小于孤立珠粒所受的力. 所以流体不能透明地通过分形，而必须绕过分形流动. 在分形体积内流的速度起码

① 此一假设称为靠近聚合物流的 Rouse 模型[13].

会以一个有限的因子被抑制.

定性地看,分形把流屏蔽在自身之外,故分形外远处的流必然改变. 在 $r=R$ 处远场速度必须外推为 v_∞的某一确定分数. 这表示其远场与半径为 R[①]数量级的硬球的远场一样. 即是说,分形在均匀流中引起的耗散与半径为 R 数量级的硬球大致相同. 因此,曳引力系数 Γ 或流体动力学半径 R_h 亦与 R 相等,至多只相差一个与微观结构无关的因子. 聚合物也像半径相当的硬球那样扰动剪切流. 它对于黏性的影响与黏度半径 R_v 为 R 数量级的硬球一样. 像以前遇到过的其他有限渐近比例一样,R_h,R_v 以及前面定义的热力学半径 R_t 等特征尺度与自回避聚合物回转半径 R_G 之比都是普适比率. 表 5.2 给出了这些比率的实验值. 值得注意的是,这些有效半径大多数近乎相等.

表 5.2 稀聚合物溶液特征长度的普适比率[①]

比率[②]	R_G/R_h	R'_G/R_h	R_t/R_h	R_v/R_h
硬球	$(3/5)^{1/2}=0.775$	1	1	1
理想链(理论)[③]	1.48	1.91	0	1.23
自回避链(理论)[③]	1.56	2.01	1.04	1.14
含聚异戊二烯的环已烷[④]	1.39	1.79	0.95	1.11
含聚苯乙烯的苯[④]	1.51	1.94	1.01	1.03
聚 α-甲基苯乙烯[④]	1.55	2.0	1.05	1.11

① 引自文献[14]的表 Ⅵ,采用了文献作者的原始数据以及他们从其他来源汇编的早期数据.

② R_h 是流体动力学半径,即与聚合物有相等扩散常数的硬球的半径. R_G 为回转半径(见问题 4.11). $R'_G\equiv(3/5)^{-1/2}R_G$是与聚合物有同一 R_G 的均匀球的半径. R_t 为热力学半径,即与聚合物有相同排除体积 B_2 的硬球的半径. R_v 为黏度半径,即与聚合物有相同内禀黏性系数的硬球半径.

③ 对这些比率作理论估算时把 $\epsilon\equiv(d-4)$作为小参数,并将这些比率计算至 ϵ 的一阶项和二阶项.

④ 这些实验利用散射和黏度计测量不同分子量的 R. 这里给出的是大分子量时的极限率.

---

① 此种硬球行为是 Zimm 首先提出的[15],故称为 Zimm 模型.

问题 5.3 聚合物的沉降

聚苯乙烯的密度和甲苯的密度有几个百分点的差异，设聚苯乙烯的密度高5%.因此甲苯内的聚苯乙烯聚合物被重力向下拉.本问题的关键是要知道聚合物向下的速度有多大.

(a) 利用流体动力学半径 R_h、重力加速度、甲苯的黏度 η_s 和聚合物的浮力质量 M_b，写出沉降速率 v 的公式.沉降速率与分子量的关系如何？较大的聚合物沉降得快些还是慢些？

(b) 以分子量为 10^7 的聚合物进行估算.没有溶剂时每一聚合物约占 $1.7\times10^7\,\text{Å}^3$ 的体积 V.利用局域体积分数的公式 $\phi(r)=(7\,\text{Å}/r)^{4/3}$，估计链的半径.

(c) 在超速离心机情况下重力等于原来值的 10^5 倍，在此情况下链位移 1 cm 约需多长时间？

问题 5.4 流体动力学不透明度的扩散类比

在正文中我们看到，通过影响其周围溶剂的流动，纤细的分形与其他分形之间会产生很强的相互作用.建议读者利用两个分形间的相互不透明度来理解这种相互作用.如果我们把流体动力学类比为扩散，上述两类相互作用的相似性就看得特别清楚.假设某区域内有均匀密度的扩散粒子(无规行走体)，其局域密度为 $u(r)$.如图2.4所示，在原点有一半径为 R、维数为 D 的分形.分形具有吸收与之相遇的扩散粒子的特性.在没有吸收时，密度 u 为常数：$u(r)=u(\infty)$.图中显示了许多无规行走体的轨迹.把所有与分形相交的无规行走体轨迹移去后，在分形附近形成排空区域.吸收使分形内部和附近的 u 降低.相对密度 $u(r)/u(\infty)$ 就是端点在分形内 r 处的一个(无限长)无规行走体不与分形相交的几率.

(a) 利用两个分形相交数目的公式证明，空间维度 d 足够高时，如 $R\to\infty$，相对密度趋于1.这个 d 需多高？这时可以说分形对扩散粒子来说是透明的.在相反的情况下在分形内相对密度(至

少)下降一个数量级.这时我们说分形对扩散粒子是不透明的.

(b) 考虑 $r \gg R$ 的一点.处于 r 点的无规行走体与吸收体相交几率很小,从而被移走的几率也很小.这一几率正比于其在原点处的局域密度.试由此一事实求出 $u(\infty)-u(r)$ 随 r 变化的规律.

5.2.4 流体动力学屏蔽

5.2.3 小节所述溶剂流在聚合物线团内受到抑制的现象是流体动力学屏蔽的一个例子.这种屏蔽效应对于描述亚浓聚合物溶液的运动是必不可少的.如 5.2.1 小节中所述,流体动力学描述横向动量这一守恒量的流动.如果流体内存在某种东西吸收动量,便会出现这种屏蔽.以下我们用一个定量的例子来说明这一效应.考虑距离为 h 的两块水平板间的标准的剪切流,其中上板不动,下板从左向右以速度 $v(0)$ 滑动.在普通的流体中,由此引起的水平方向的速度为 $v(z)=v(0)(1-z/h)$.现在往流体中放入一定数目的小球,并采用某种方法使这些小球固定不动.这些小球根本不吸收流经它们的流体,而是通过曳引力从流体获取动量.处于 r 处小体积 b^3 内的流体所受的曳引力正比于 $v(r)$ 和小体积内小球数目.可以把曳引力写成 $-b^3\Gamma\rho_2 v(r)$,其中 ρ_2 是小球密度.作用于该体积元的还有体积元上、下底面上的黏性力 $\eta_s b^2 \mathrm{d}v/\mathrm{d}z$.在稳恒态,如果流体没有加速度,这些力必须相互平衡,即有

$$\eta_s \mathrm{d}^2 v/\mathrm{d}z^2 = \Gamma\rho_2 v. \tag{5.42}$$

这一方程具有随 z 指数增加或指数减小的解.有物理意义的解是指数减小的解①,即

$$v(z) = v(0)\exp(-z/\xi_h), \tag{5.43}$$

其中

$$\xi_h^{-2} = \Gamma\rho_2/\eta_s, \tag{5.44}$$

① 严格说来,为了满足边界条件 $v(h)=0$,也需要一定比例的随 z 指数增加的解.这里只限于考虑 $h \gg \xi_h$ 的厚层,因此可以忽略这部分的解.

从而流动被局限在下板附近尺度 ξ_h 的范围内. 这说明流体的大部分动量在到达上板之前已被吸收.

当许多一维流合并起来组成更一般的流时,同样的屏蔽长度 ξ_h 亦会出现. 例如描写运动小球周围流动分布的 Oseen 张量便有 $\exp(-r/\xi_h)$的阻尼因子. 当小球在含有其他固定小球的流体中移动时,在 $r \ll \xi_h$ 的距离上,小球周围的液流不会受到大的扰动,但在 $r \approx \xi_h$ 距离上,流动速度便会大大降低.

一个小球在亚浓聚合物溶液中移动,由于聚合物吸收了移动小球提供的动量,流体动力学屏蔽亦会发生[①]. 如果小球是随机地加入流体的,它与聚合物单体的典型距离就是 5.1.2 小节中引进的关联长度 ξ_ϕ. 当考虑距离 $r \ll \xi_\phi$ 处的流时,流不受屏蔽,因为基本上没有单体阻碍流动,但在 $r \approx \xi_\phi$ 的距离上,聚合物引起流的改变. 如果小球是在半径为 ξ_ϕ 的孤立聚合物附近,由于 5.2.3 小节所述不透明度的原因,在聚合物线团体积内流会被显著地阻尼. 对于尺度为 ξ_ϕ、交叠浓度为 ϕ^* 的聚合物溶液,也发生同样的情况. 如果把聚合物连接起来形成具有同样 ϕ 和 ξ_ϕ 的亚浓溶液,上述结论仍然正确. 在离球 ξ_ϕ 左右的距离处,由于单体出现几率可观,可使流动速度以一有限因子减小. 既然在 $r \approx \xi_\phi$ 处屏蔽使流以一有限的因子减小,我们推测屏蔽长度约为 ξ_ϕ. 在远大于 ξ_ϕ 的距离上,可把聚合物溶液看成由吸收动量的链滴组成的大致均匀的物质. 因此,如上一段所述,预期仍会发生流的指数衰减,此时屏蔽长度为 $\xi_h \approx \xi_\phi$.

5.2.5 亚浓扩散

利用流体动力学屏蔽的知识,我们可以理解聚合物溶液中的大尺度热运动. 在亚浓溶液中可以区分两种不同的运动: 其一是

① 读者或许会问,聚合物如何处置吸收了的动量. 聚合物并不附着在容器上,因此它们吸收动量后不可能不移动. 下面我们将会讨论被吸收动量的去向.

聚合物与溶剂间的整体相对运动;其二是单个聚合物相对于溶液的运动. 我们先处理整体运动.

只要溶液中的单体浓度 $\rho(r)$不均匀,就会出现聚合物和溶剂的流动以使得浓度恢复均匀. 这一流动可以用单体流 $j(r)$来描述. 它类似前面讨论小球的布朗运动时定义过的几率流. 当单体浓度偏离均匀分布不远时,单体流与浓度偏离均匀分布的程度成正比,即有 $j=-\zeta_c\nabla\rho$. 这个方程又与几率流方程相似. 于是单体扩散运动的大小由扩散常数 ζ_c 来描述,并称 ζ_c 为合作扩散常数. 把这种扩散称为合作扩散,是因为它描述许多链的集体运动. 与前述的简单扩散过程一样,合作扩散过程也可以仅由局域浓度 ρ 或体积分数 ϕ 来描述:

$$\partial\phi/\partial t=(-\nabla\cdot j)/\rho_{\max}=\zeta_c\nabla^2\phi. \qquad (5.45)$$

我们先问当浓度由稀薄极限增加时,ζ_c 的行为如何?假如在稀溶液条件下产生了一个大尺度的浓度梯度,就会出现由聚合物的独立的布朗运动引致的梯度的弛豫. 这种情况下的合作扩散与聚合物链的扩散并无差别. 只要聚合物相互独立地运动,这一点就是正确的. 但当 $\phi\to\phi^*$ 时,聚合物的相互作用变得重要起来. 聚合物相互作用使得梯度引起的渗透压变化(在良溶剂中)提高约一倍左右. 相互作用在每个聚合物上产生了指向高密度区域外的较强的平均力. 这一效应倾向于加快扩散过程. 但是,每一聚合物的运动又被其近邻的聚合物所阻碍. 聚合物周围流体的热运动受邻近聚合物的流体动力学屏蔽而被阻尼. 但是,在 ϕ^* 附近,这两种效应都只能使合作运动以有限因子改变. 因此

$$\zeta_c(\phi^*)\approx\zeta\approx T/(\eta_s R). \qquad (5.46)$$

由此事实我们可以推测浓度远高于 ϕ^* 时 ζ_c 的行为. 从 ϕ^* 附近的溶液开始并像以前一样将链连接起来,我们就可以达到亚浓区域. 这时原来的每条链成为溶液中的链滴,而原来每条链的大小 R 现在已是链滴半径 ξ_ϕ 的数量级. 链的连接没有使空间的单体分布发生显著的改变,故和在原来的溶液中一样,溶剂可自由地流经

或穿越链滴. 因此,不管聚合物连接与否,密度梯度都产生大致相同的单体流. 这就是说,在这两种情况下合作扩散常数 ζ_c 大致相同:

$$\zeta_c \approx T/(\eta_s \xi_\phi) \sim \phi^{3/4}. \tag{5.47}$$

值得注意的是,在亚浓区域内,和关联长度及渗透压一样,ζ_c 与链长无关.

合作扩散可通过设置宏观密度梯度并观察其随时间衰减的办法来测量,也可以通过平衡溶液的散射直接测量合作扩散. 任一瞬时的密度分布 $\rho(r)$ 可以表示为平面波的叠加 $\rho(r)=\sum_q \tilde{\rho}_q e^{iq\cdot r}$,其中 $\tilde{\rho}_q$ 为某给定的复振幅. 把方程(5.45)的扩散定律应用于 $\rho(r)$,即可得到 $\tilde{\rho}(q)$ 的时间导数的方程:$\partial\tilde{\rho}(q)/\partial t=-q^2\zeta_c\tilde{\rho}(q)$. 显然振幅以指数的形式衰减,衰减时间为 $\tau(q)=(q^2\zeta_c)^{-1}$. 上一章 4.2.2 小节已证明,波矢为 q 的散射波的强度 $I(q)$ 与振幅的平方成正比,即

$$I(q,t) \propto |\rho(q,t)|^2 = I(q,0)e^{-2t/\tau(q)}. \tag{5.48}$$

衰减时间大约为密度扩散一个波长距离 $2\pi/q$ 所需的时间.

假如按照玻尔兹曼几率随机地准备很多初始态,并观察每个系统的 $I(q,t)$,每个实验便会有不同的初始强度,但它们都有相同的衰减时间 $\tau(q)/2$. 可以方便地通过量度"关联函数" $\langle I(q,t+t')I(q,t')\rangle_{t'}$ 来测量衰减,其中 $\langle\cdots\rangle_{t'}$ 表示对初始时间 t' 的平均. 遵守扩散定律的物理量的关联函数具有以下形式[16]:

$$\langle I(q,t+t')I(q,t')\rangle_{t'} = \langle (I(q)-\langle I(q)\rangle)^2\rangle e^{-2t/\tau(q)} + \langle I(q)\rangle^2. \tag{5.49}$$

对平衡态流体的散射,其关联函数行为也如此. 随机热涨落具有制备很多无规振幅的初始态,并使它们按扩散方程衰减的效能. 在每一时刻,散射强度是部分衰减后的许多无规涨落的累积效应.

为了检验有关 $\tau(q)$ 行为的理论预言,已作了很多仔细的散射实验. 实验数据[17]和以上所预言的 $\tau(q)$ 对 ϕ 的依赖关系符合得很好. 从这些数据可估计出

$$\zeta_c = T/[6\pi\eta_s(\alpha\xi_\phi)], \tag{5.50}$$

其中根据表 5.3 提供的数据推算，$\alpha=1.3\pm10\%$.

尽管 ρ 的扩散定律在足够长的时间和距离范围内是有效的，但是其他的效应可以改变 ρ 的短时间弛豫行为，其中主要的效应为聚合物链中的弹性应力. 后面我们将会看到，此一应力的衰减时间与实验所观察的长度尺度无关. 所以在足够大的观察尺度内，应力的弛豫总是远快于扩散. 从而可以忽略应力弛豫效应对所观察到的密度弛豫的影响.

表 5.3 由聚苯乙烯溶液推出的亚浓普适长度比率①

物理量	θ 溶液②	二硫化碳③	甲苯④
A/nm ⑤	0.32(±7%)	0.28(±7%)	0.32(±7%)
ξ_ϕ/ξ_s ⑥	0.61(±9%)	1.23(±8%)	1.23(±9%)
ξ_Π/ξ_s ⑦	2.97(±5%)	—	3.81(±6%)
ξ_f/ξ_s ⑧	—	2.71(±1%)	—
ξ_ζ/ξ_s ⑨	4.29(±10%)	—	1.65(±7%)
r_2 ⑩	3(±22%)	1.2(±14%)	1.1(±23%)
r_4	48(±28%)	4.5(±21%)	4.3(±29%)

① 这些数据是由 Huang 与 Witten[18]利用文献中发表的散射和合作扩散数据推算出来的.

② 这些数值由 36℃下环乙烷 θ 溶液中的聚苯乙烯数据推算的[19—22].

③ 这些数值是由 20℃下二硫化碳良溶液中高氘化聚苯乙烯数据推算的[23—25].

④ 这些数值由 25℃下甲苯良溶液中的普通聚苯乙烯数据推算的[26—28].

⑤ 如亚浓溶液一小节所述，A 为由 $\langle\phi(r)\rangle_0=(A/r)^{D-d}$所定义的分形振幅中的特征长度.

⑥ ξ_s 是由散射实验推算的关联长度 $S(q)=(\text{常数})(1-(q\xi_s)^2+o(q^4))$. ξ_ϕ 是一个特征距离，如亚浓溶液一小节所述，在该距离上，由高 q 散射得出的单一长链局域体积分数 $\langle\phi(r)\rangle_0$ 与总体积分数 ϕ 相等(即有 $\langle\phi(r)\rangle_0|_{r=\xi_\phi}=\phi$).

⑦ ξ_Π 是隐含于渗透压 Π 内的长度标度，即 $\Pi=T\xi_\Pi^{-3}$.

⑧ ξ_f 由当 q 处于分形区时 $S(q)=S(0)(q\xi_f)^{-D}$定义.

⑨ ξ_ζ 为斯托克斯扩散常数与合作扩散常数相等的球的半径. 如正文所述，它与 ξ_Π 和渗透长度 ξ_p 之间有严格的关系.

⑩ r_n 是由公式 $r_n=\int_0^\infty dx\cdot x^n\langle\phi(x\xi_\phi)\rangle_0/\phi-1$定义的浓度剖面的约化矩. 按文献[18]所作的解释，比率 $\xi_s:\xi_\phi:\xi_\Pi:\xi_f$ 由 r_2 与 r_4 决定.

问题 5.5 合作扩散和渗透率

由合作扩散常数 ζ_c 可以知道浓度梯度如何引起浓度流. 利用它亦可推断出由渗透压梯度引起的流体流动. 流体速度和压力梯度之比定义为渗透率 P，即有 $v=-(P/\eta)\nabla p$，其中 η 为流体的黏度，p 是压强. 显然渗透率的量纲为长度的平方.

(a) 求在半径为 R 的长圆管内流动的溶液的渗透率 P. 管内稳恒流的速度呈抛物线形分布，而管横截面上的压力是常数. 读者可根据维持压强所需的功率和流体的黏性能量耗散相等，求出压强梯度.

(b) 假如数密度为 ρ_n 的单体以流密度 j_n 向右流动，求单体相对于溶剂的平均速度. 假设单体和溶剂分子具有同样的体积并假定单体被固定住，利用 j_n 和体积分数 $\phi=\rho_n/(\rho_n+\rho_s)$ 求出溶剂流 j_s.

(c) 亚浓溶液具有正常浓度 ϕ 和渗透关联长度 ξ_Π（即渗透压由 T/ξ_Π^3 给出），溶剂黏度为 η_s. 给出渗透率 P 与合作扩散常数 ζ_c 及渗透压缩系数 $d\Pi/d\rho_n$ 的关系.

(d) 给出渗透率与 ξ_Π 及定义为 $\zeta_c=(6\pi\eta_s\xi_h)^{-1}$ 的流体动力学关联长度 ξ_h 的关系.

(e) 与散射关联长度为 ξ_s 的亚浓溶液具有同样渗透率的管的直径是多大？在估算中，可假设各个 ξ 是相等的，即有 $\xi_h\approx\xi_\Pi\approx\xi_s$. 读者可以不理会数值因子.

5.2.6 无缠结的亚浓自扩散

单链的扩散行为与总体密度的扩散行为差异颇大. 当溶液浓度朝 ϕ^* 增加时，邻近的链开始阻碍扩散链的运动，使扩散减慢. 于是，在 $\phi\approx\phi^*$ 处自扩散常数 ζ_s 以一有限因子改变. 因而我们可以用

ϕ^*的行为来推断亚浓溶液链的行为. 在浓度为ϕ^*的聚合物溶液中选择k条相互靠近的链,并考虑它们质心的扩散. 由于链周围流体的无规运动,每条链都在扩散. 链与链之间的距离一般为几个流体动力学屏蔽长度,从而对于这些链,流体的无规运动是离散且相互独立的. 这样一来,这些链的布朗运动当然也就是独立的. 经过时间t后,k条链的质心的位移$\bar{r}(t)$可用链i的位移$r_i(t)$来表示,即为$k\bar{r}(t)=\sum_{i=1}^{k}r_i(t)$. 均方位移$\langle\bar{r}^2\rangle$可以写为

$$k^2\langle\bar{r}^2\rangle = \left\langle\left[\sum_{i=1}^{k}r_i(t)\right]^2\right\rangle = \sum_{i,j}^{k}\langle r_i(t)r_j(t)\rangle. \qquad (5.51)$$

由于链是独立运动的,r_i和r_j不相关,因此除$i=j$之外,$\langle r_ir_j\rangle=0$. 还有,当$i=j$时,$\langle r_ir_i\rangle=\langle r^2\rangle$与链的选择无关. 于是$k^2\langle\bar{r}^2\rangle=k\langle r^2\rangle$,扩散常数

$$\zeta_{\mathrm{cm}} = \langle\bar{r}^2(t)\rangle/t \approx \zeta/k, \qquad (5.52)$$

其中ζ为任一条链的扩散常数.

问题 5.6 果冻的阻尼

由于水的黏性耗散,轻轻晃动的果冻块会产生阻尼. 如果仅考虑经受果冻整体运动的纯水流,则计算所得的耗散太小,不足以说明实际果冻中的阻尼. 从前文我们知道,溶剂在果冻这样的聚合物溶液中的相对流动会产生附加耗散. 现在重新考虑果冻问题,看看是否能更好地说明果冻的阻尼. 假如将一块果冻拉伸到其自然长度的两倍,那么一部分的水将被排出. 拉伸时水要保持其体积,而聚合物网络则要减小其体积. 因此果冻变形时,将有水流穿过聚合物网络. 由此我们可以估算果冻的耗散. 由果冻的振荡频率和密度,得知其模量G约为$4000\,\mathrm{J/m^3}$. 此一模量与渗透压为同一数量级.

(a) 根据这些资料估计链滴的大小ξ_ϕ. 如以很快的速度在果冻块上施加大小为γ的切应变,应变在果冻块中心与果冻块之外产生

的渗透压差数量级为 $G\gamma$.

(b) 渗透压差会导致流动，估算在边长为 b 的立方体内这一流动所产生的每单位体积的能量耗散率.

(c) 假设此一耗散对运动的影响很小，估算每边长为 5 cm 的晃动的果冻立方块的阻尼率.

把溶液中所有的聚合物链分组，每组包括邻近的 k 条链，然后把每一组中的 k 条链连接起来形成互相贯穿的长链(k 链)，我们就把原先的 ϕ^* 溶液变成了亚浓溶液. 现在来比较一条 k 链的质心运动和上一段讨论过的 k 条链的质心运动. 连接后的链与未连接的链的运动有多方面的差异. 譬如说，组成 k 链的组分链不能互相远离. 这些差异来自 k 链的 k 个被连接的子单元链间的力，这是原先所没有的. 然而这些内力不能影响 k 链质心的运动. 因此我们推断，长链的扩散与独立子链的扩散相似，不过其扩散常数减小为一个子链扩散常数的 $1/k$. 按定义处于浓度 ϕ^* 的这些子链的尺度 $\approx \xi_\phi$，他们的扩散常数 ζ 大致与在稀溶液中的数值相当. 这个 ζ 就是 5.2.5 小节讨论过的合作扩散系数. 子链(或链滴)中的单体数目 $M(\xi)$ 约为 ξ^D，长链分子量 M 显然为 $kM(\xi)$. 综合这些结果，我们得到长链自扩散常数 ζ_s 的标度关系：

$$\zeta_s \approx \zeta_c/k \sim M^{-1}\xi^{D+2-d} \sim M^{-1}\phi^{(D+2-d)/(D-d)}. \qquad (5.53)$$

对于良溶剂内的聚合物，有

$$\zeta_s \sim \xi^{2/3}/M \sim \phi^{-1/2}/M. \qquad (5.54)$$

5.2.7 有缠结的运动

以上图像把溶液中的一条链的运动简化为物体各部分在独立无规力的作用下的运动. 这一简单的聚合物链运动模型叫做 Rouse 模型[6]. Rouse 模型在浓度比 ϕ^* 高不太多时，颇为合理地描述了自扩散. 然而，当溶液浓度远高于 ϕ^* 时，我们就必须考虑原先子链溶液和后来的连接 k 链溶液之间的另一个差异，即缠结. 为定

量地解释缠结这一极端困难问题,20 世纪 70 年代 Edwards 和 de Gennes 把它简化为一个简单而又直观的模型[6,11].下面将阐述他们解决问题的思想.

直观地说,链间缠结在单纯的流体动力学曳引力之外还加上了另一些约束.可以用间距为 ξ 的规则的棒的阵列这种有规则障碍来代替其他的链,用这种方法我们可以考虑缠结对给定链的影响.当一无规行走聚合物穿越这一攀爬架①般的阵列时,它不能再按照上述的 Rouse 模型扩散.当一无规力将链推向阵列上的一根棒时,棒将以一回斥力反作用于链,阻止其通过,于是链受到约束.假如链的两端固定,这一约束将是永久的,链只能永远沿着最初进入攀爬架中的那条路径走.但当链的两端可以自由移动时,有一类运动可以不受棒的回斥力,这就是让链上每一个单体沿着与它紧挨着的后一个单体的方向移动.这种运动的结果等价于从链的一端切下一小部分,再把它接到链的另一端上去.这种运动称之为"蛇行"[6].

单链所有的各种小无规运动中,只有蛇行运动不会引起棒的回斥力.对于这样的运动,热无规力可自由作用而不受反抗.这表示链可以沿着自己的路径自由地作随机的小走步,即作曲线布朗运动.沿路径 $s(t)$ 的均方位移满足 $\langle s^2(t)\rangle \propto t$. t 前面的比例常数称做曲线(或管)扩散常数 ζ_t.此一扩散运动犹如使扭曲的一串链滴伸直为长度 $L=\xi k$ 后直线路径的扩散运动.链中长度为 ξ 的每个片段受独立无规力作用,就像上述 Rouse 模型的情况一样.因此含有 k 片段的链的总运动的扩散常数减小为单片段扩散常数的 $1/k$.曲线扩散常数就是上面推导过的 Rouse 扩散常数,即 $\zeta_c(M(\xi)/M)$.在该扩散下,链移动了等于其路径长度 L 的曲线距离.在这个意义上,链已不受原来缠结的约束.所需的时间 τ_{rep} 由 $L^2/\tau_{rep} \approx \zeta_c(M(\xi))/M)$ 给出.在缠结聚合物的很多现象中,τ_{rep} 充当

① 指儿童游戏场地所设置的供儿童在其上攀爬的三维阵列形框架.——编者注

着重要的角色. 利用 $L=\xi(M/M(\xi))$, 得到 τ_{rep}的标度行为：

$$\tau_{rep} \sim M^3\xi^{d-3D} \sim M^3\phi^{(3D-d)/(d-D)}. \tag{5.55}$$

对于良溶剂中的聚合物，有 $D\approx 5/3$ 和 $\tau_{rep}\sim M^3\phi^{3/2}$. 蛇行的图像预言了缠结聚合物的自扩散. 在时间 τ_{rep}内，链移动了大约为自己尺度 R 的空间距离(和曲线位移有别). 在每下一时间段 τ_{rep}，都有约为 R 的另一独立的平移. 因此，长时间的运动是扩散常数为 $\zeta_{rep}\approx R^2/\tau_{rep}$的扩散运动. 利用关系式

$$R^2 \approx \xi^2(M/M(\xi)), \tag{5.56}$$

可得到在良溶剂中

$$\zeta_{rep} \sim M^{-2}\phi^{-7/4}; \tag{5.57}$$

有必要验证这一重要结果.

聚合物间的真实缠结和我们考虑的“攀爬架”缠结有两个基本的差别. 其一是聚合物并非排列整齐的线段，而是无规线团. 这就是说，所考查的链会与另一条链在很多处相遇，而不是只与攀爬架中的一个棒相遇. 即使如此，对可移动链在冻结或固定链中的扩散所作的实验和计算机模拟，都证实了蛇行图像[11]. 这些结果支持缠结约束实质上就是使得每条链被限制在原来路径中的观点. 其二是在攀爬架模型中忽略了其他聚合物的运动. 这种运动的存在，提供了链以某种类型的集体运动避开缠结约束的可能. 虽然我们不能排除这种可能性，但我们还是认为，即使其他链可以移动，蛇行假设还是自洽的. 假如所有链都作蛇行移动，有两种方式可以使受检验的链摆脱来自棒的缠结约束. 第一种就是以上处理的方式，即通过蛇行离开约束棒. 第二种方式是让棒所代表的那条链也做蛇行运动，从而它不再对受检验的链有约束. 在后一种方式中，消除给定约束所需的时间等于约束链的端点移动到约束点的时间. 由于假设约束链也以蛇行运动，该时间大致就是蛇行时间 τ_{rep}. 因此在受检验的链通过蛇行逃逸所需的时间 τ_{rep}内，因其他链的蛇行而消除了部分的缠结. 这虽使得受检验的链扩散得更远一些，但并不改变简单的标度行为图像.

问题 5.7 亚浓溶液中的斯托克斯扩散

在处理亚浓溶液中的单个聚合物的自扩散时，我们权且假定近邻链可以完全移去流体的动量，使得动量点源周围的液流完全被屏蔽. 不过这不可能是完全真实的，因为链吸收动量后，只可能把它传递给相邻的溶液，即链不可能完全移去动量. 也就是说，当一条链在亚浓溶液中被缓缓地拖曳时，曳引系数 Γ 必然遵循对任何黏性液体都有效的斯托克斯定律：$\Gamma=6\pi\eta R_h$，其中 η 是溶液的黏度. 流体动力学半径 R_h 必然具有链的几何半径 R 的数量级或更小. 因此对应的自扩散常数 $\zeta_s=T/\Gamma$ 不能太小，亦即 $\zeta_s\geqslant T/(6\pi\eta R)$. 正文中在没有考虑斯托克斯定律约束的情况下，推导了黏度 η 和自扩散常数 ζ_s 的标度定律. 本问题探讨这两种方法是否相一致.

利用有缠结的亚浓溶液中的 η 和 R 的标度关系，求出按照斯托克斯定律得到的自扩散常数的标度行为. 将结果与蛇行模型得到的自扩散标度行为作比较.

问题 5.8 θ 溶剂中的扩散

当把聚合物溶解在处于亚浓区域的 θ 溶剂中时，合作和自扩散常数皆会改变，这是因为链滴是 $D=2$ 的无规行走，而不是 $D=5/3$ 的自回避行走.

在 θ 溶剂中，ζ_c，ζ_s 和 ζ_{rep} 如何随分子量 M 和体积分数 ϕ 改变？与良溶剂的情况相比，它们改变得快些还是慢些？

近来用实验和模拟对扩散的蛇行模型作了严格的检验[29]. 除了测量蛇行时间，人们还可以检验蛇行运动所预言的其他细节，以及当溶剂中有不同链长的链共存时，可以检验理论所预言的扩散变化. 总的说来这些测试都很好地证实了蛇行模型及最近提出的修正模型.

建议实验 5.B 橡胶弹性与温度

橡胶的回复力基本上就是拉长了的无规行走的回复力. 这意味着,当橡胶聚合物的基本局域结构不随温度改变时,回复力应与绝对温度成正比. 如果这是正确的,则当温度由 0℃(273 K)改变到 100℃(373 K)时,便应该观察到弹簧常数约增加 30%. 设计一个实验,用橡皮圈来检验上述预言. 读者可以使用砝码、尺、沸点的水和冰点的水.

5.2.8 应力弛豫和黏性系数

缠结也支配着聚合物溶液或熔体中弹性能的储存和耗散. 我们已经讨论过将聚合物压入体积变小的溶液中时所需做的功,它由渗透压 Π 给出. 当溶液变形时,即使没有体积的变化,聚合物也存储能量. 这是缠结的结果. 要理解这一效应,先回到攀爬架模型. 施加一个阶跃切应变[①],其效应等于把攀爬架阵列弄斜,并使阵列内的每个方格和整个样品一样(仿射)变形为平行四边形. 聚合物的形状及其内部的密度分布亦因此而改变. 如果考虑链上每个链滴的首末端矢量,在未加切应变之前,矢量分布是各向同性的. 变形后矢量分布变成各向异性. 沿着斜四边形的长对角线,矢量较密;而沿着短对角线,矢量较稀. 在单位剪切下,各向异性的程度约为 1 的数量级. 每个链滴的形变都要消耗能量. 为了对此能量作出估计,设想矢量的各向异性分布是由外加势 $U(\theta)$ 引起的. 角度的分布为

$$f(\theta) = \exp(-U(\theta)/T). \tag{5.58}$$

要想产生在 1 的数量级范围内变化的 $f(\theta)$,$U(\theta)$ 必须有 T 的数

① 阶跃应变是对随时间连续变化建立的应变的一种离散近似描述. 这种描述法把时间离散化,将随时间连续变化形成的应变当做是几次阶梯式跃变后形成的. 阶跃时间间隔取得越小,阶跃应变与真实连续应变的差别越小. ——编者注

量级. 引入这样的势需要做的功也是 T 的数量级,因为能量 U 影响绝大部分可能的角度 θ. 这就说明,无论是阵列上的每个格子还是聚合物链上的每个链滴,产生剪切变形所需的功都是 T 的数量级.

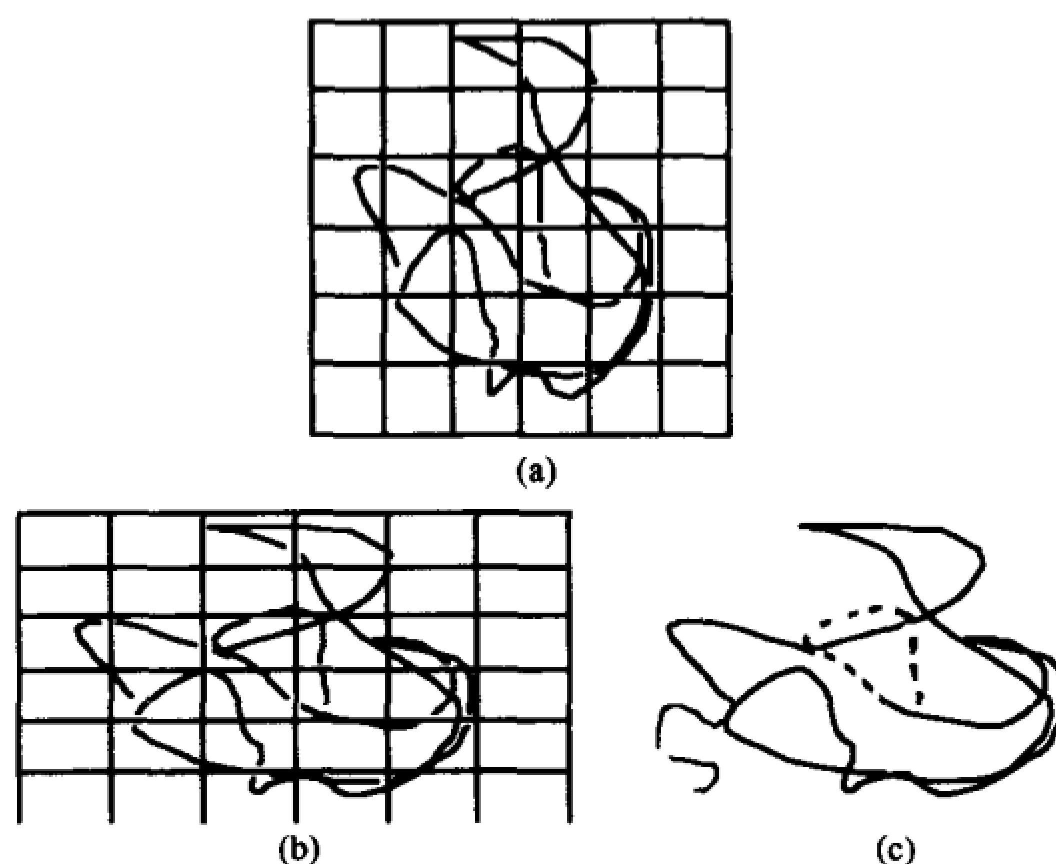


图 5.6 蛇行如何导致应力弛豫

(a) 表示被限制在代表其他链的攀爬架中的一条链. (b) 显示水平伸展的效应: 整个结构变形且链的每一片段均变得各向异性. (c) 显示经过一段时间后的链. 左边伸出的实线的片段表示蛇行离开初始约束的链的部分. 这部分是各向同性的,也不承受应力. 右边虚线的片段表示原来的链中已经蛇行离开的部分. 这一片段的长度等于图中左边伸出的实线的片段的长度.

既然单位剪切应变存储密度为 T/ξ^3 的能量,由于缠结,溶液也具有这一数量级的阶跃应变模量 G_0. G_0 与分子量无关,并和渗透压 Π 有同样的数量级①. 在缠结约束被解除之前溶液一直保持着所存储的能量. 假如通过固定其两端或交叉键合等方式禁止了溶液中每条链的蛇行,链所储存的能量将无限期地保持,样品就成为弹性固体——凝胶. 同样,聚合物熔体由于产生交叉键合而变得

① 理论预言在良溶剂的亚浓区域内 G_0 和 Π 之比是普适的,但这一普适性还未被实验所证实. 相反,与 G_0 相比,Π 随溶剂质量的变化似乎更为强烈. 当浓度上升超过亚浓区域或者溶剂质量下降时,估计预言的普适性将被破坏. 这些限制可以说明为何至今还没有观测到这一普适性.

不能移动时,就成为弹性固体——橡胶.弹性模量最大的橡胶内链的缠结密度最高.根据经验,弱交叉键合的橡胶的最大弹性模量为一个大气压的数量级或 $10^5\ N/m^2$.

假如链可以自由蛇行,则储存的能量可以弛豫(图 5.6).在攀爬架模型中,能量在点阵的元胞内继续储存,直至链的一端到达元胞,松弛了约束.在真实的缠结溶液中,情况也是如此.使约束部分松弛所需的时间显然就是蛇行时间 τ_{rep}.将这一推理加以推广,我们就可以细致地预测,初始应力的这一部分是如何随时间弛豫的.这些预测与实验结果相符合[11](图 5.7).

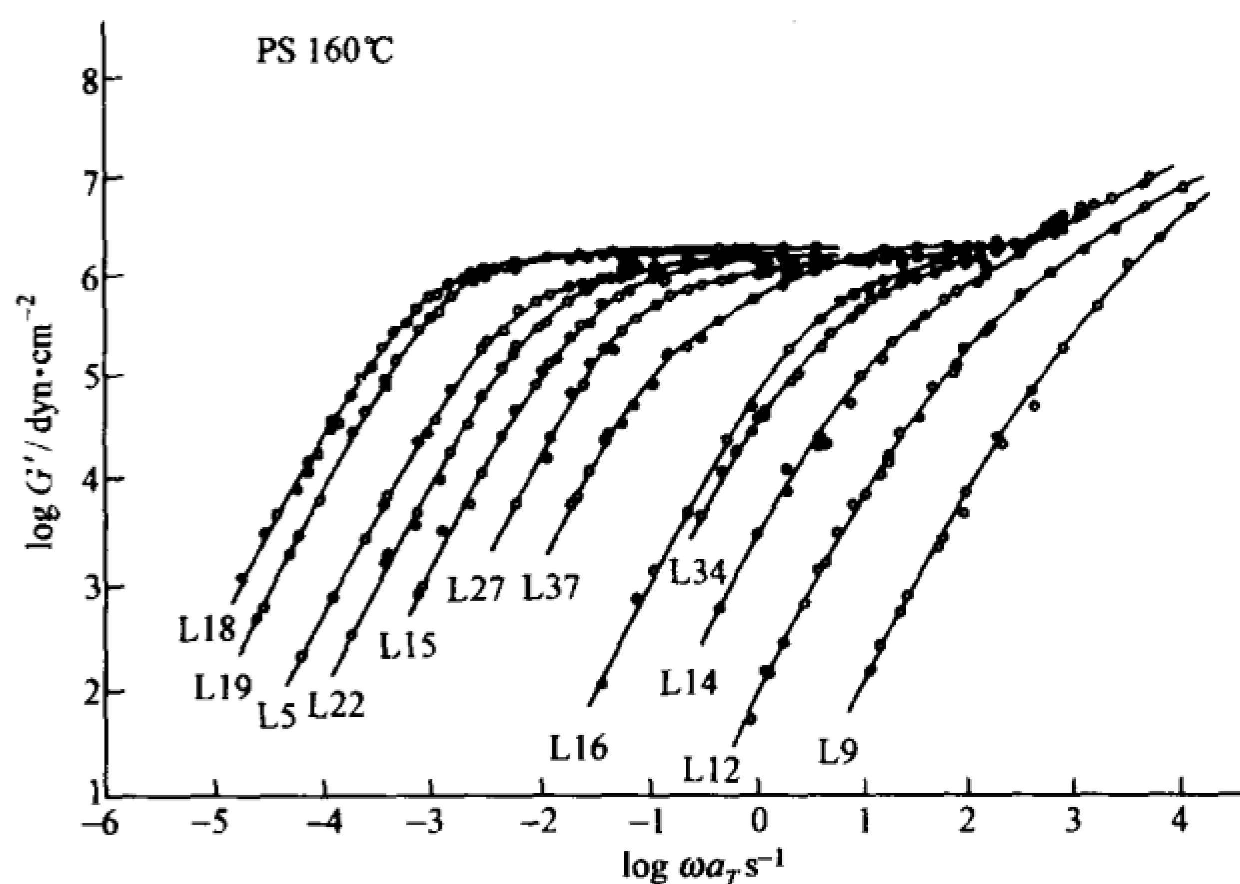


图 5.7　窄分布的聚苯乙烯熔体的储存模量 G' 与振动频率 ω 的关系
(引自文献[31]的图 2)

分子量的范围在 8.9×10^3(曲线 L9)到 5.8×10^5(曲线 L18)之间.每条曲线中,在特征频率以下,模量骤降.该特征频率是应力弛豫时间的倒数.在很大的频率范围内,大分子量样品的模量不依赖于频率.在这一平台范围内,液体的行为像弹性固体.相应的模量就是正文中讨论过的阶跃应变模量.(要获得如此大范围的振荡频率,实验者采用了特殊技巧.他们冷却短聚合物以减缓其运动,加热长聚合物以加速其运动.温度效应可分开计算.图中的频率已乘上了因子 a_T,以显示在固定的 160℃的温度上模量应为多少.a_T 是根据每个样品分别定出的.)

知道阶跃应变模量和弛豫时间，就可以确定缠结溶液中的黏度 η. 黏度正比于模量和弛豫时间的乘积. 假如在给定的浓度 ϕ 上增大分子量 M，根据(5.55)式，蛇行时间以 M^3 的方式上升，模量则保持不变. 因此黏度也以 M^3 的方式上升. 实验结果显示，黏度的变化方式与 $M^{3.4}$ 更为接近. 经过多年的困惑后，发现这一差异似乎不是非常重要. 问题在于对黏度这个物理量，要达到渐近的 $M \gg M(\xi)$ 的行为特别困难. 当 M 不是渐近大时，有很多因素会影响黏度. 对这些因素影响的定量估计已解释了为什么在 M 的实验范围内会观测到表观的 $M^{3.4}$ 行为[11].

如果让液体比弛豫速率更频繁地承受阶跃应变，那么每一次阶跃产生的应力会渐渐积累起来. 于是当稳恒剪切率超过弛豫时间的倒数时，就会积累起颇大的弹性应力. 特别地，当聚合物链沿着流线被拉伸时，便会建立起“法向应力”①. 受到拉伸的聚合物链的这一应力就是“爬杆效应”所表现出来的非正常流动行为的根源. 稳恒态变形的出现以及剪切率大于弛豫速率时应力的附加变化，被称为 Cox-Merz 定则[30]. 我们在许多复杂流体中都观测到了 Cox-Merz 行为. 这是很自然的，因为这些流体内的大结构会导致长弛豫时间. 因此，对于依赖于剪切率的黏度，在中等大小的剪切率上就可以满足 Cox-Merz 标准.

问题 5.9 聚合物熔体的偏应力弛豫函数

当聚合物体积分数上升到超过亚浓区域时，关联长度会收缩到一个单体的尺寸. 这就是浓溶液区域. 当移去所有的溶剂时，聚合物液体被称做熔体. 在该区域内，我们在亚浓区域内推出的绝大部分结果依然有效. 本问题的目的是要计算在强缠结的溶液或熔

① 聚合物熔体的法向应力效应会引起大量与普通流体不同的流变学行为，除了“爬杆效应”，还有挤出物胀大等现象，详见：马德柱等著. 高聚物的结构和性能. 北京：科学出版社，2000. 第 6 章. ——编者注

体内应力 $G(t)\gamma$ 是如何从其初始的值 $G(0)\gamma$ 减小下来的. 应力随时间减小的原因是每条链都有一部分蛇行离开其初始(变形)的管道,进入新的无应力并各向同性的缠结集合,如图 5.6 所示. 其实由于蛇行,初始的变形管已部分消失. 失去的应力正好就是初始应力和管中已消失部分所占比例的乘积. 当链在管中前后作无规行走时,就出现这种消失. 在给定的时间 t,管道左端消失的量等于该时间内链往右行走的最大曲线距离. 这个最大值大致等于行走的均方根曲线距离. 在给定的时间 t,管两端的消失量差不多相等. 利用曲线扩散常数 ζ_t,以初始应力建立后的时间 t 的函数形式,导出应力消失比例来. 不必考虑后来会出现管道消失的量几乎等于管道的全长的情况,也不必考虑数值因子.

附录：Oseen 张量的起源

每单位体积的液体所受外力 $f(r,t)$ 引起的速度场满足牛顿第二定律. 对于我们这里考虑的小速度,速度场的 α 分量满足

$$\rho\partial v_\alpha/\partial t - \partial_\beta\sigma_{\beta\alpha} = f_\alpha, \tag{5.59}$$

其中对重复的下标求和. ∂_β 是 β 方向的空间导数. 应力 σ 有两个来源：其一为正比于速度梯度张量($\partial_\beta v_\alpha+\partial_\alpha v_\beta$)的黏性应力;其二是来自压缩力的应力,这些力产生与流体有关的标量压力场 p:

$$\sigma_{\beta\alpha} = \eta(\partial_\beta v_\alpha + \partial_\alpha v_\beta) + \delta_{\beta\alpha}p. \tag{5.60}$$

对不可压缩流体,压强 p 不允许 v_β 有任何压缩部分,即有 $\partial_\beta v_\beta=0$. 由于我们打算考虑稳态速度场,对时间的导数为零. v_α 的方程变为

$$-\eta\partial_\beta\partial_\beta v_\alpha + \partial_\alpha p = f_\alpha, \tag{5.61}$$

因为 $\partial_\beta v_\beta=0$,已将 $\partial_\beta\partial_\alpha v_\beta$ 的一项去掉.

为求出点源周围的 v_α,定义 $\boldsymbol{v}(r)=\sum_k \tilde{\boldsymbol{v}}_k\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$. 将速度场的方程对空间作傅里叶变换,即可得出 $\tilde{v}$ 在波矢空间的方程. 在

波矢空间，不可压缩条件是 $\boldsymbol{k}\cdot\ \tilde{\boldsymbol{v}}_k=0$. $\tilde{v}$ 的方程是

$$\eta k^2\tilde{v}_\alpha + \mathrm{i}k_\alpha\tilde{p} = \tilde{f}_\alpha, \tag{5.62}$$

于是有

$$\eta\tilde{v}_\alpha + \mathrm{i}k_\alpha\tilde{p}/k^2 = \tilde{f}_\alpha/k^2. \tag{5.63}$$

利用不可压缩条件，我们可以求出 $\tilde{p}$:

$$0 = k_\alpha\eta\tilde{v}_\alpha = k_\alpha\tilde{f}_\alpha/k^2 - p. \tag{5.64}$$

即有

$$\eta\tilde{v}_\alpha = \frac{1}{k^2}(f_\alpha - \mathrm{i}k_\alpha(k_\beta\tilde{f}_\beta/k^2)). \tag{5.65}$$

对于原点处的局域力 $\boldsymbol{F}$，有 $\tilde{\boldsymbol{f}}_k=\boldsymbol{F}/(4\pi)$，于是获得所求的 Oseen 张量：

$$\boldsymbol{v}\ (r) = \frac{|\boldsymbol{F}|}{4\pi\eta}\sum_k \frac{1}{k^2}[\hat{\boldsymbol{F}} - \hat{\boldsymbol{k}}(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{F}})]\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}.$$

完成以上方程右端对波矢空间的求和（积分）后，首项是 $|\boldsymbol{F}|/(\eta r)$（可以相差一个数值因子），第二项必须沿 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 方向并且使 $\partial_\beta v_\beta=\partial v_r/\partial r=0$. 这便是正文(5.25)式中给出的 Oseen 张量.

参考文献

[1] 本章取自 Witten T A, Pincus P A. Structured Fluids. New York: Oxford University Press, 2004 的原稿.

[2] Jannink G, des Cloizeaux, Polymers in Solution. Oxford: Oxford University Press, 1992

[3] Nemoto N, Makita Y, Tsunashima Y, Kurata M. Macromolecules, 1984, 17: 425

[4] Adam M, Fetters D J, Graessley W W, Witten T A. Macromolecules, 1991, 24: 2434

[5] Noda I, Kato N, Kitano T, Nagasawa M. Macromolecules, 1981, 14: 668

[6] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1979

[7] Daoud M, Jannink G. Physique J., 1976, 37: 973

[8] Einstein A. Ann. Physik, 1905, 17: 549; 1906, 19: 371

[9] Pathria R K. Statistical Mechanics. London: Pergamon Press, 1978. Chap. 13

[10] Happel J, Brenner H. Low Reynolds Number Hydrodynamics, with Special Applications to Particulate Media. 2nd rev. ed. Leiden: Noordhoff, 1973

[11] Doi M, Edwards S F. Introduction to Polymer Dynamics. Oxford: Oxford University Press, 1986

[12] Einstein A. Ann. Phys., 1911, 34: 591

[13] Rouse P E. J. Chem. Phys., 1953, 21: 1273

[14] Davidson N S, Fetters L J, Funk W G. Hadjichristidis N, Grassley W W. Macromolecules, 1987, 20: 2614

[15] Zimm B. J. Chem. Phys., 1956, 24: 269

[16] 例如,参看 Berne B J, Pecora R. Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology and Physics. New York: Wiley, 1976

[17] Akcasu A Z et al., J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 1980, 18: 863

[18] Huang J R, Witten T A. Macromolecules, 2002, 35: 10225

[19] Adam M, Delsanti M. Macromolecules, 1985, 18: 1760

[20] Stepanek P et al., Macromolecules, 1984, 17: 2340

[21] Cotton J P et al., J. Chem. Phys., 1976, 65: 1101

[22] Roots J, Nyström B. Macromolecules, 1980, 13: 1595

[23] Raviso M et al., Macromolecules, 1987, 20: 630

[24] Des Cloizeux J, Jenink G. Polymer in Solution, Their Modelling and Structures. Oxford: Oxford University Press, 1990

[25] Farnoux B. Ann. Fr. Phys., 1973, 1: 73

[26] Higo Y et al., Polym. J., 1983, 15: 367

[27] Hamada F et al., Macromolecules, 1985, 18: 2290

[28] Schaefer D W, Han C C. In: Pecora R. ed. Dynamic Light Scattering: Application of Photon Correlation Spectoscopy. New York: Plenum Press, 1985

[29] Kremer K, Grest G S. J. Chem. Phys., 1990, 92: 5057; Richter D et al., Phys. Rev. Lett., 1990, 64: 1389

[30] Cox W P, Merz E H. J. Polym. Sci., 1958, 28: 619

[31] Ogoni S et al., Macromolecules, 1970, 3: 109

结 语

在本篇的导论——第1章中概述了某些软物质现象，这些现象使我们感受到软物质的特殊性能，从而拓展了我们关于物质性能的概念. 软物质之所以能够表现出这些奇妙特性，根本原因在于构成软物质的弱连接结构的纤细性和可变形性. 在导论之后的章节中我们采用逻辑推理的方法，探讨了这些结构改变液体性质的基本方式. 在进行这些探讨时，我们的注意力集中在刻画这些新性能的独特的空间、时间和能量标度上.

软物质的这些崭新的基本特性还导致了许多新现象，对于这些现象我们没有来得及探讨. 可以通过改变软物质特别是聚合物的结构，使得它们在某些特殊点上粘连或结合在一起. 当这些结合属于永久性结合时，柔软的聚合物线性链便被转变为具有确定分布的无规的支状聚合物，而且最终成为凝胶. 当这些结合属于可逆性结合时，结胶过程受到微弱流动以及其他细微因素的强烈影响. 流动与结胶趋向之间的相互作用，可以导致流体与凝胶在宏观距离和时间上出现变换性共存. 如果发生相分离的物体是聚合物或聚合物片段，分层和相分离现象表现出极为丰富的新特点. 如图1.1所示的那种精致的自发形成的结构便是一个例子. 当我们以不同方式将电荷放置到聚合物上时，会形成更为丰富的类似结构. 具有大量电荷的柔性结构可以以令人惊奇的方式与带有相反电荷的物体结合. 例如，即使在带电聚合物已将带有相反电荷的表面上的电荷全部中和之后，这些聚合物仍然会被该表面所吸引.

当把柔软的聚合物逐步硬化时，这些聚合物性质发生的变化是十分惊人的. 它们并不变成我们常见的普通固态物质，而是表现出定性上完全不同的弹性性质. 当人们通过流动使软物质结构发生强烈形变时，结果也会出现极为奇特的弹性性质. 适当地选择不同类型的分子和流动的方式，可以显著地改变软物质的力学性能

和流动性质.

应当指出,本篇讨论过的内容中几乎没有提到表面活性剂聚集体.这些聚集体在液体中自发地形成具有长程各向异性以及空间周期性的结构——液晶.在这类液体中,由于有序与流动共存导致了相变、缺陷结构以及更为复杂的有序结构形式等.希望在本书后面的章节中读者可以接触到这方面的内容[①].

① 在本书的第二篇和第三篇中将会适当地讨论这些内容,但由于本书仅为一本介绍软物质物理学的导论性质的书,不可能对液晶物理的主要内容作详细讨论.对此有兴趣的读者可从书末所附的"进一步阅读的主要参考文献"中选择有关专著参考.——编者注

第二篇

软物质的表面与界面物理

——液滴、气泡和液珠

第二篇共9章，全部由法国巴黎法兰西学院凝聚态物理实验室D. Quéré博士撰稿，内容取自他与P. G. de Gennes和F. Brochar-Wyart共同撰写的专著Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves中他所撰写的部分. 我们感谢Quéré博士在该专著出版之前即慷慨地将刚完成的法文手稿直接交给我们译成中文出版，并感谢辽宁大学物理系李毓成教授在很短的时间内将本篇内容直接从法文翻译为中文.

前　言

云彩、泡沫、烟雾等是我们常见的物态，这些物态的特点是其组分相互离散. 其实我们周围有许多物体都处于这些状态，称处于这些状态的物体为复杂流体. 研究这类复杂流体的学科称为软物质物理学. 软物质物理学同统计物理学、流体动力学、化学以及生物学都有所交叉. 软物质状态通常是一种模棱两可的状态，它具有综合其组分个性的特点：半固、半液(例如一杯砂或蛋黄酱)、热力学状态难以确定(例如老化的奇特性质). 这类物态的特点也可由其具有大的比面系数(所含界面的面积除以体积的商)来标志，而它们的大部分属性皆可归因于这一特点. 正是为了强调这一特点，本篇选择了软表面系统中最基本的几个例子：首先是气泡、液滴和液珠，其次是肥皂水和聚合物溶液.

由于对象的复杂性，软物质也是一个通常优先采用标度律描述的"印象派方法"的领域. 本篇中我们将经常使用这种方法，它可以用来确定问题的合适参数以及物质行为的重要规律. 这种方法在工程技术界的实践中采用得相当广泛，尽管对它的怀疑在初期甚至在软物质学科有了重大进展的近 30 年后仍然存在. 从某种意义上讲，这是因为我们处在一个技艺领先于科学的领域：人们懂得绘画艺术、生产酸牛奶或建筑砂构城堡远在懂得它们的规律之前. 今天，随着本领域研究的深入开展，看来试图梳理某些规律的时机到了. 本篇的 9 章内容中，在利用惯常使用的解析数学方法的同时，我们将充分利用标度律方法来描述软物质表面和界面所遵循的各种规律.

本部分草稿的撰写很多应归功于 F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes 以及 Loïc Auvray，在此向他们表示衷心的感谢.

第 6 章　毛细现象的基础知识

毛细现象是关于表面的科学,特别是关于流体表面(液-气、液-液界面)的科学. 我们将首先来建立表面能或表面张力的重要概念;之后,证明界面的弯曲是因为受到了压强的作用,从中得出一些结论,并考虑液滴(或气泡)如何生成的问题.

6.1　形成界面的代价

我们可以幼稚地用一个简单模型来模拟凝聚态,以晶体为例. 用一个边长为 a 的立方体代表原子,并采用以下规则来构造晶体:将每两个立方体粘到一起,便得到一定能量,记为 $-V$. 能量 $-V$ 等于确保粘成晶体所需的原子间的相互作用势. 利用这一规则构造一个内部无空洞且表面光滑的宏观晶体.

用 n_x,n_y 和 n_z 分别表示晶体沿 x,y 和 z 方向原子的个数,则晶体的体积 Ω 等于

$$\Omega = n_x n_y n_z a^3, \tag{6.1}$$

晶体外表面的面积 Σ 等于

$$\Sigma = 2(n_x n_y + n_y n_z + n_z n_x)a^2. \tag{6.2}$$

为计算晶体的总能量 E,必须数出被粘面的个数. 一种简单的方法是计算被粘面的整个平面的个数,即在 x 方向共有 $n_x - 1$ 个 Oyz 平面,每个平面含有 $n_y n_z$ 个原子;用类似的方法计算另外两个方向,便可得到

$$E = -[(n_x - 1)n_y n_z + (n_y - 1)n_z n_x + (n_z - 1)n_x n_y]V. \tag{6.3}$$

通过引入晶体体积 Ω 和外表面面积 Σ,该表达式可改写成

$$E = -\frac{3\Omega}{a^3}V + \frac{\Sigma}{2a^2}V. \tag{6.4}$$

以上晶体的能量表达式中包含有两项：第一项为负，正比于晶体的体积，是晶体的粘合能量，用以保证晶体的稳定性. 第二项为正，正比于晶体的表面面积，是晶体的表面能，可写成下面的形式：

$$E_s = \gamma\Sigma, \tag{6.5}$$

因此 γ 是晶体单位表面积的能量或表面张力. 表面张力的单位用 J/m^2 或 N/m 表示，或者采用很少使用的 dyn/cm（1 dyn/cm = 1 mN/m）表示. 根据上述的晶体构成，人们发现 $\gamma \sim V/a^2$ 反映了凝聚相的内聚力. 因此，对于具有较小内聚力的液体（如易挥发的油类），分子间的吸引势能的数量级为 k_BT，即热能的数量级，表面张力的数量级为 $k_BT/2a^2$. 如果取分子间距 $a = 3$ Å，由于 k_BT 在 20 ℃时等于 4×10^{-21} J，则发现 $\gamma \approx 20$ mN/m. 这正是烷烃（如辛烷）的表面张力的数量级. 因分子间氢键（hydrogen bonding）的存在，水的表面张力较大，在 20 ℃时等于 72 mN/m. 因受到极强的键合力（对于金属，V 的数量级为电子伏）的凝聚（condensation）作用，汞具有更大的表面张力，约为 500 mN/m.

上述这些考虑可以推广到两相（其中至少必须有一个凝聚相）间的任何界面，介于两相之间的界面有一正比于其面积的能量. 我们称单位面积的该能量为界面张力. 此量反映了两相间的差异，如果此差异消失（临界点），表面张力变为零，表现为两相间自发地扩展了极大的表面积（临界乳光）. 更普遍地讲，表面张力随温度减小（数量级差不多为每摄氏度下降 0.1 mN/m），然而沸腾时却不消失. 对于 100 ℃的水，人们可以看到有气泡生成并逸出，表明在这一温度下，液相与气相间的表面张力依然存在. 水的表面张力从 20 ℃时的 72 mN/m 下降到 100 ℃ 时的 58 mN/m.

表 6.1 给出了在 20 ℃时（特别标出温度的除外）一些表面（和界面）张力的测量值. 后面我们将会看到，至少对于液-气和液-液

那样可形变的界面，什么样的测量是可行的. 相反地，固-液和固-气的界面张力的实验测量则需要非常高超的技巧.

表 6.1　几种常见液体的表面或界面张力

液体	液氦 (4K)	乙烷	水-油	水	水银
$\gamma/\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$	0.1	23	≈50	72	485

任一给定的界面都具有正比于该界面面积的相应能量. 这样，界面便受到张力的作用，并以尽量减小界面面积的方式作用于界面. 下面的简单实验可以证明这一结论：在一硬质框上挂上肥皂膜，框的两侧系上一条细绳(绳两端系在框上)，自由地附在膜上. 如果把绳某一侧的肥皂膜弄破，此细绳立刻会被另一侧的膜拉紧成完美的圆弧形. 交界面在细绳的每一点以相同的方式用平行于表面的力拉牵细绳，尽可能地减小肥皂膜的表面积.

剩下的是解释张力 f 如何同前面定义的表面张力相联系. 为此，设想下面的实验：拉紧带有一个可动边的长方形框上的肥皂膜(图 6.1). 如果拉动可动边使之移动一微量 δx，膜的面积增加 $2L\delta x$(因子 2 反映了膜具有两个表面). 膜的表面能增量为 δE_s，并可写成 $\delta E_s = 2\gamma L\delta x$，此增量相应于张力 f 对两个面所做的功 δW 为 $2f\delta x$. 因二者相等，易得到

$$f = \gamma L. \tag{6.6}$$

因此，表面张力等于单位长度界面所受的拉力.

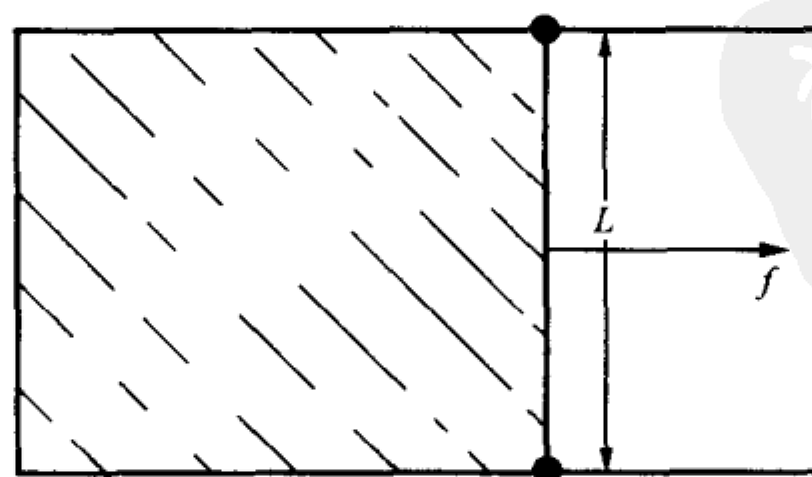


图 6.1　带有一可动边框上的肥皂膜及作用于可动边上的力 f

6.2 对液滴的早期研究

6.2.1 液滴的形状

在6.1节，我们从极简单的模型出发，建立了原子(或分子)集合体的能量表达式. 如果一凝聚相是由气体或其他液体所包围的液体，那么其与周围介质相邻的交界面形状是可变形的. 在体积给定的情况下，为减少能量 E，该液体将采取尽量减小其表面积的形状，这种形状必是球形. 如果无任何附加力场(特别是重力场)存在，液体-流体界面一定是球形的. 云雾中的水滴就是这样.

液滴趋于球形的事实在19世纪初已被用来证明表面张力的存在. 猜测正确与否，对于物理学家和哲学家都是一样的. 用同样幼稚的观测(一个小液滴是球形的)，人们反过来却可以抽象出凝聚物质的微观模型来. 在歌德(J. W. Goethe)1807年发表的小说《亲和力》中可找到这类通俗的例子[①]. 为说明这点，下面节录几段原文. 除了他的观察天才，我们还可以欣赏到歌德的见解的精确性. 他的推导是正确的，因为他把液滴呈球形归结为液体的内聚力.

> “我想，”爱德华插嘴说，“我们用些例子就能很容易地向她和我们说明这个问题. 你只要想到水、油和水银这些东西，就会发现它们之间有着一致性和关联性. 除非使用强力或者其他的办法，它们是不会失去这种一致性的. 强力一旦排除，它们又会马上聚合到一起.”
>
> “毫无疑问，”夏绿蒂赞同地说，“雨滴总会汇成水流. 早在儿童时代，我们在玩水银时就感到惊奇. 我们先把水

① 歌德(1749—1832)，德国著名诗人、文学家、哲学家、科学家. 文中所提到的《亲和力》是他的一部长篇小说，引文中的爱德华、夏绿蒂和上尉都是该小说中的人物. 此处节录的三段译文引自《少年维特的烦恼；亲和力》中文版(韩耀成、洪天富、肖声译. 南京：译林出版社，1998)第187—188页. ——编者注

银分成一个个小球，然后再让它们重新聚合到一起.”

“也许我们可以顺便提出一个要点，”上尉补充说，“即这种完全纯粹的、以液体形式方可产生的关联，总是以球形显示出来. 下落的水滴是圆的；至于水银小珠，您自己刚才也说过了；甚至一滴下落的铅，如果在下落时有足够时间完全凝固的话，那它落到地上时也会成为一个小球.”

19世纪中叶，比利时物理学家Plateau①完成了一个非常简单的实验，以确定在无重力场情况下，不管液滴大小如何，总是呈完美的球形. 该实验是这样的：在一个盛有水的大口瓶中加进几立方厘米的油，再注入一些酒精，直到油的密度和(加酒精的)水的密度相互调整得使重力的影响被消除为止，可看到在两层水间浮起一个呈完美球形的大油滴.

在小尺度(原子的输运时间极为短暂，即使对硬表面亦是如此)下，固体中的气泡同样也是球形的. 从电子显微镜拍摄的α粒子轰击小铝块的底片(图6.2)中可以看到这一事实. α粒子俘获了金属中的电子变成氦原子，它们聚集在一起形成了气泡. 人们发现，



图6.2　电子显微镜下观察到的铝中氦的小气泡：线段标尺为50 nm
(底片由Viviane Lévy提供)

① J. A. F. Plateau (1801—1883)，一位毕生从事液体表面性质研究并作出重要贡献的物理学家. 28岁时因作光学实验时眼睛受太阳光直射25 s而严重受伤，42岁时全盲. 43岁成为比利时Gent大学研究教授，在同事和家庭支持下继续研究工作. 他关于肥皂膜形状的研究结果极大地推动了经典微分几何最小曲面研究的开展. 在经典微分几何中，具有固定边解的最小曲面问题被称为Plateau问题. ——编者注

在 10 nm 尺度下，由于固体的表面张力 γ_s 的存在，形成的小气泡呈完美的球形(图中白色的圆).

6.2.2 拉普拉斯定律①

许多界面具有自然弯曲的特点，这种界面的力学平衡只有当穿过界面发生压强突变的条件下才可能实现. 我们都经历过这样的实践：为了得到肥皂泡，一般都是把一个带柄的圆环插进肥皂水中，从水中抽出后在环上便形成了肥皂膜. 若作用于膜两边的大气压强相同，膜就是平的. 如想得到一个气泡，必须得用气吹. 人们观察到，只有用吹气提供附加压强，肥皂膜才有可能凸起.

更普遍地说，一个肥皂泡或一滴液滴的存在必伴随有附加压强作用其上，这一事实大约是在 1750 年被一位德国医生 Leidenfrost 用实验证实的. 他用嘴含着挂有肥皂膜的麦秸，得出了只有加压才能生成肥皂泡的结论. 50 多年后的 1805 年，拉普拉斯(Laplace)第一个完成了附加压强的计算. 在介绍他的计算之前，我们首先作量纲上的考虑. 需要施加附加压强的原因在于液体有表面张力 γ，所以为了吹鼓半径为 R 的界面所必需的附加压强 Δp 应正比于 γ. 表面张力是单位表面的能量，而压强为单位体积的能量，界面的曲率半径 R 是联系这两个量的自然长度，因此人们期待有 $\Delta p \sim \gamma/R$.

为了更严格地建立拉普拉斯定律，考虑一个半径为 R 的球形

① 本小节所导出的界面两侧附加压强与界面曲率的关系，这里称做拉普拉斯定律，在一些文献中也称为杨-拉普拉斯方程或拉普拉斯-杨方程. 出现同一方程不同命名的具体历史原因是：英国物理学家托马斯·杨(T. Young，1773—1829)在 1805 年发表的题为“流体的内聚力”的论文(Young T. Phil. Trans. Roy. Soc. (London)，1805，1：65，84)中利用表面张力解释了毛细提升，并引入接触角概念. 在他的工作中已经包括了法国天文学家、数学家拉普拉斯(1749—1827)后来利用数学技巧独立解出的一些问题的解答. 拉普拉斯的结果发表在 1806 年出版的巨著《天体力学》中. 由于后者从未承认过前者的贡献，而前者亦不谅解后者，为此二人交恶. 界面两侧附加压强与表面曲率的关系显然属于二人分别独立解决的问题之一，不同命名即由此而来. ——编者注

液滴.由于整个界面都受到表面张力作用,使得液滴轻微地向自身塌缩以控制液滴内部的压强 p_1 大于大气压强 p_0,这涉及描述压强与张力的平衡关系.为了在这种几何状态下计算表面张力,假设液滴半径增加 dR,那么液滴表面积将增加 $8\pi R dR$,于是表面能的增量为

$$dE_s = 8\pi R dR\gamma. \tag{6.7}$$

它相应于表面张力所做的功 $\delta W = f dR$,由此推得

$$f = 8\pi R\gamma. \tag{6.8}$$

界面受到两个力的作用：一个是作用其表面 $\Sigma(\Sigma = 4\pi R^2)$ 上的内外压差 $\Delta p = p_1 - p_0$,另一个是表面张力.此二力的平衡导致了对于球形液滴的拉普拉斯定律：

$$\Delta p = 2\gamma/R. \tag{6.9}$$

它正好具有我们所期待的量纲形式. 这里出现的因子 2 同球面分别沿着它的纬线和经线的双重弯曲相关.

香槟酒的气泡(R 的数量级约为 100 μm)的附加压强等于 100 Pa,即 1 cm 高水柱的静压强.但是对于特别小的液滴或气泡,这些压强将变得特别大.如果仍然拿图 6.2 为例(R=10 nm),人们发现气泡以相当大的力作用于包围它的固体.对于 $\gamma_s \approx 1$ N/m,拉普拉斯压强的数量级为 1000 个大气压！于是将引起固体应变,气泡周围将膨胀出厚度为 a 的一圈.此膨胀的大小由支配固体弹性的线性应力-应变关系——胡克(Hooker)定律给出,等于 $\Delta a/a = 2\gamma_s/RE$($E$ 为固体的弹性模量).表面张力和固体弹性模量的相应数量级分别为 V/a^2 和 V/a^3(V 是两个原子间的相互作用势),由此得到 $\Delta a/a \approx a/R$.对于 1～10 nm 的气泡,有 $\Delta a/a \approx 10^{-2}$.这种变化可用 X 射线衍射测得,而且最近证明了孔径在几个纳米数量级的多孔硅中,孔的硅壁上正好有一个膨胀圈.从某种意义上讲,人们甚至可以通过调节周围气体中的蒸气(例如烷烃)分压强来改变量 $\Delta a/a$ 的值.被固体吸附的烷烃会改变表面张力,同时也改变作用于固体上的应力.

下面把拉普拉斯定律推广到任意表面的情况. 如果表面是规则的(无奇点,如折向点),表面曲率同所在点的位置有关. 为了确定表面上某一点的曲率,先选取在该点与表面相切的平面上的两个相互垂直的方向,过此二方向且垂直于切面的两个平面分别与表面相交于两条曲线,然后测量出这两条曲线在该点的曲率值. 于是表面在该点的总曲率等于上述二曲率值之和,同切平面上的两方向的选取无关. 如果在切平面上旋转此二方向,当两个曲率之一达到极大值时,另一个曲率必为极小值. 这就定义了该点的两个主曲率,而主曲率正是人们需要的. 我们用 R_1 和 R_2 分别表示曲面上给定点的两个主曲率半径.

例如,在半径为 R 的圆柱体的情况下,可以在表面上任意一点确定此二曲率(或它们的倒数,即相应的两个曲率半径). 如果在圆柱体的切平面上旋转确定主曲率的两个方向,当其中一个方向上的曲率达到极大值 $1/R$ 时,另一个方向上的曲率将取极小值 0. 因圆柱体的母线是一直线,因此它相应的曲率为零. 于是,$R_1=R$, $R_2\to\infty$,总曲率 $1/R_1+1/R_2=1/R$.

现在我们来考虑具有任意曲率的界面元,其面积为 $\mathrm{d}S=\mathrm{d}x\mathrm{d}y$ (图 6.3). 界面元应取得足够小,使得在整个面元上可将曲率半径 R_1 和 R_2 视为常数. 仍然采用球面情况的推理方法来计算穿过这一小界面元所伴随的压强跃变. 如果沿界面的法线方向将面积元 $\mathrm{d}S$ 移动 $\mathrm{d}z$,那么长度元 $\mathrm{d}x$ 和 $\mathrm{d}y$ 将分别变为

$$\mathrm{d}x' = \mathrm{d}x\left(1+\frac{\mathrm{d}z}{R_1}\right), \tag{6.10}$$

$$\mathrm{d}y' = \mathrm{d}y\left(1+\frac{\mathrm{d}z}{R_2}\right). \tag{6.11}$$

经过此移动所得到的界面元的面积 $\mathrm{d}S'=\mathrm{d}x'\mathrm{d}y'$,精确到 $\mathrm{d}z$ 的一次项,等于

$$\mathrm{d}S' = \mathrm{d}S\left(1+\frac{\mathrm{d}z}{R_1}+\frac{\mathrm{d}z}{R_2}\right). \tag{6.12}$$

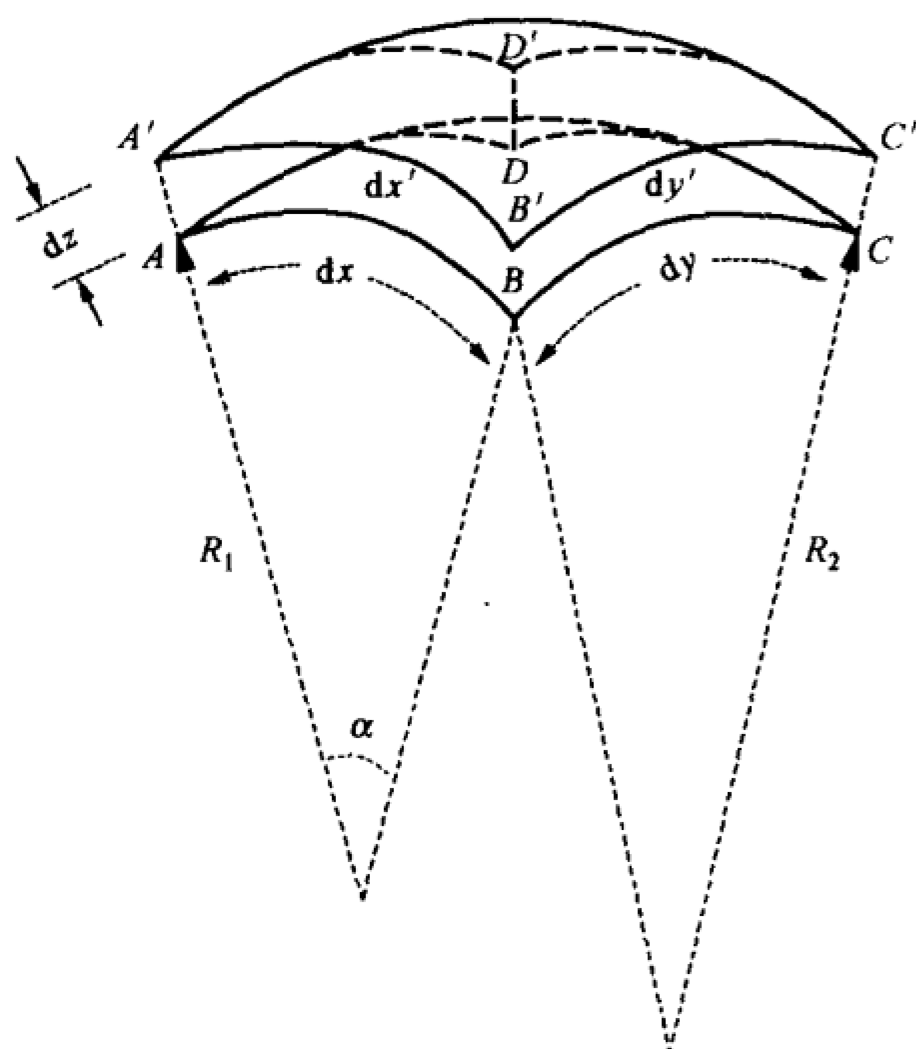


图6.3　建立拉普拉斯定律：考查表面的微小移动

移动 $\mathrm{d}z$ 引起表面能的改变 $\mathrm{d}E_s$，可写成 $\mathrm{d}E_s=\gamma(\mathrm{d}S'-\mathrm{d}S)$. 它等于张力经此移动所做的功 $\delta W=\mathrm{d}f\mathrm{d}z$（$\mathrm{d}f$ 为作用在面元 $\mathrm{d}S$ 上的表面张力），于是有

$$\mathrm{d}f=\gamma\mathrm{d}S\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right). \tag{6.13}$$

表面张力和压强的平衡可写成

$$p_1\mathrm{d}S=p_0\mathrm{d}S+\mathrm{d}f, \tag{6.14}$$

这里 p_0 是标准大气压，p_1 是变化后的压强. 根据这些公式，最后可推得

$$\Delta p=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right). \tag{6.15}$$

这就是普遍形式的拉普拉斯定律：界面上某点两侧的压强差等于此界面的张力与该点总曲率的乘积.

对于半径为 R 的球面，任意一点的两个曲率半径相等且都等于 R. 这时方程(6.15)又回到方程(6.9). 穿过平坦的界面($R_1\to$

$\infty, R_2 \to \infty$)，压强不发生跃变. 相反地，拉普拉斯定律指出，无压强跃变($\Delta p = 0$)并不意味着界面一定是平坦的. 只要界面的总曲率为零，即

$$R_1 = -R_2, \tag{6.16}$$

穿过界面的压强跃变也等于零.

一个非常简单的实验可以给出方程(6.15)在柱坐标系中的一个解. 先在两个圆环之间置入一肥皂膜. 然后将两个圆环稍微分开，刺破两圆环上各自的肥皂膜，便得到了两圆环之间轴对称、稳定且弯曲的肥皂膜. 由于刺破了两圆环上的肥皂膜，这个轴对称的肥皂膜内外相通，因而膜两边的压强差为零，即 $\Delta p = 0$. 其解为任意一点都是双重弯曲的界面，两个主曲率绝对值相等，符号相反. 这一曲面叫做悬链回转面(图 6.4).



图 6.4 悬链回转面形状的肥皂膜

图中出现的手是实验者 Boys 的手，他在 1890 年写了一本关于肥皂泡的很有名的书①.

---

① C. V. Boys (1855—1944)，英国物理学家，19 世纪末 20 世纪初曾多次在英国皇家学会为青少年作关于肥皂泡的圣诞讲演. 他所著的关于肥皂泡的书 Soap Bubbles and the Force Which Mould Them 初版于 1890 年，至今仍不断再版并受到青少年欢迎. 此书有中译本《肥皂泡和形成它们的力》(谈镐生译. 北京：科学出版社，1978)，后收入《圣诞科学讲座》(黎金，谈镐生译. 长沙：湖南教育出版社，1999)一书中. ——编者注

6.3　液滴生成的困难

现在让我们深入考查一下球形液滴情况的拉普拉斯定律——方程(6.9).该定律表明,液滴内的压强比外面的更大,且压强差正比于半径的倒数.由此定律可提出一个问题,即关于液滴生成的问题.

实际液滴是由分子构成的,在液滴生成的最初阶段只有较少的分子聚集.这时其半径几乎为零,致使拉普拉斯压强几乎为无限大.这就导致我们提出疑问:无限大的压强差实际上无法产生,液滴不可能形成.正如被扼杀在蛋壳中的鸟雏一样,液滴长不大.然而液滴毕竟是存在的,所以必须建立一种方案,使我们能够理解液滴最初如何成长[①].

6.3.1　迂回:受压液体的蒸气压

首先我们来确定,在液体和蒸气间的界面上加上一附加压强时,液体的蒸气压是如何变化的.考虑平衡状态下的平坦界面,两相的化学势相等,即

$$\mu_V = \mu_L. \tag{6.17}$$

这里下角标 L 和 V 分别表示液体和蒸气.如果在界面上施加附加压强 dp,得到一新的平衡态,则同样有

$$\mu_V + d\mu_V = \mu_L + d\mu_L. \tag{6.18}$$

利用方程(6.17),在温度不变的情况下,我们可得到

$$(V_m dp)_V = (V_m dp)_L, \tag{6.19}$$

这里 V_m 表示摩尔(克分子)体积(如果施加的总附加压强不是非常大,那么把液体视为不可压缩是合理的,这样摩尔体积不改变,

---

① 关于此问题的严格论证,见:王竹溪.热力学.第二版.北京:北京大学出版社,2005.第185—199页.——编者注

就可简单地记为 V_m).

如果界面受到附加压强 Δp 的作用,并假定蒸气遵守理想气体定律,对方程(6.19)进行积分:

$$V_m \Delta p = \int_{p_V}^{p'_V} N_A k_B T \frac{dp}{p}, \tag{6.20}$$

此处 N_A 为阿伏伽德罗(Avogadro)常数,而 p'_V 表示由于附加压强的作用改变了的蒸气压强. 于是,可方便地推出 p'_V 随 Δp 的变化关系:

$$p'_V = p_V \exp(\Delta p / p^*), \tag{6.21}$$

式中 $p^* = Nk_BT/V_m$. 蒸气压强以指数形式随着施加在界面上的附加压强 Δp 的增加而增加. 根据这一变化特点,如果上式括号中包含的项具有大小为 1 的数量级(或更大),就可发现第一个戏剧性的事实:对于 300 K 的水($V_m = 18\,cm^3/mol$),条件 $\Delta p = p^*$ 相应的压强约 1500 atm[①],这是一个极大的数值.

6.3.2 开尔文定律

正如拉普拉斯定律所表明的,由于存在曲率,液滴将受到压强的作用. 把方程(6.9)和(6.21)联立起来,即可得到开尔文(Kelvin)方程. 此方程将液滴的蒸气压表示成液滴半径 R 和液体表面张力的函数:

$$p'_V = p_V \exp(R^* / R), \tag{6.22}$$

式中 $R^* = 2\gamma / p^*$, p_V 为给定温度下液体界面未弯曲时的蒸气压.

界面曲率对液体蒸气压的影响只是在尺寸为 R^* 的数量级或小于 R^* 的特别小的液滴中才可察觉到. 例如对于水,$\gamma = 72\,mN/m$,而 p^* 的数量级为 1500 atm,由此可得到 $R^* \approx 1\,nm$,这一尺寸相应于几百个分子构成的极小的液滴. 当然,在我们所讨论的情况

---

① 1 atm = 101 325 Pa.

($R\to 0$)下,液滴中极强的附加压强是允许的,但是不能再把液体视为不可压缩的.同样,对于非常小的曲率半径,表面张力不再是常数而成为曲率半径 R 的函数.虽然如此,在上述这些近似下,我们的推理还是大致正确的,也可以解释一些现象.

这样一来,液滴和气泡的核心一般是不均匀的.如果水凝聚在尺寸大于 R^* 的灰尘颗粒上(如同樱桃肉长在它的核周围一样),那么液滴就能够长大.这种核也称为异物,因为它导致了不同于蒸气和液体的第三相起作用.类似的场面也出现在气泡的情况,例如在某些充气饮料中,一些空气(或水汽)的胚胎残留在容器极微小的凸凹不平处,它们使得气泡有可能长大.如果这些胚胎的大小超过 R^*,那么相应的拉普拉斯压强不能使它们消失,气泡也可以长大.这同日常生活中的观察相符,气泡正是在容器器壁上的一些固定点上生成的(正如人们看到的可以同香槟酒媲美的一串串气泡).

剩下要了解的问题是,为什么分子宁肯凝聚在固体胚胎上形成液滴,而不停留在气相状态?我们将在第7章分析这类被称为浸润的问题.

参考文献

[1] Plateau J. Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Aux Seules Forces Moléculqires. Paris: Gauthier-Villars, 1873

[2] Poincaré H. Capillarite. Paris: G. Carré, 1805

[3] Bouasse H. Capillarité et Phénomènes Superficiels. Paris: Delagrave, 1924

[4] Boye C V. Physical Chemistry of Surfaces. New York: John Willey & Sons, 1976

[5] Adamson A W, Widom B. Molecular Theoty of Capilarity. Oxford: Oxford University Press, 1982

第 7 章　液体-固体的接触

7.1　铺展参数

在桌面上撒上些许液体，有时液体会不断铺展、变薄，最后甚至在我们的视觉中消失；有时会发生另一种情况，撒到桌面上的液体形成露珠似的液滴. 决定液体这一行为的是它适应所接触的固体形状的能力. 换言之，即液体把一个固体的表面(实验开始时是干的)替换成两个表面(一个在液-固之间，另一个在液-气之间)的能力. 因此，正如意大利物理学家 C. Marangoni 在 1870 年建议的，比较在该问题中起作用的表面能是很自然的(图 7.1).



图 7.1　干的固体表面(a)和湿的固体表面(b)

把用于比较固体干、湿表面能的铺展参数记为 S：

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}, \tag{7.1}$$

式中下角标 S，L 和 V 分别对应于所存在的固相、液相和气相. 根据 S 的正负可判断浸润是完全的($S>0$)还是部分的($S<0$). 从这一分类出发，我们可以明确这两类浸润的静力学特征.

7.2　部分浸润

7.2.1　杨氏关系

现在讨论系统的铺展参数为负的情况. 固体上的液滴没有完全铺展. 如果液滴很小，因重力并不影响它的形状，它将是一个半

径为 R 的圆帽形的球面(图 7.2),表面上的压强是均匀的,并由拉普拉斯定律确定:

$$p = p_0 + 2\gamma/R.$$

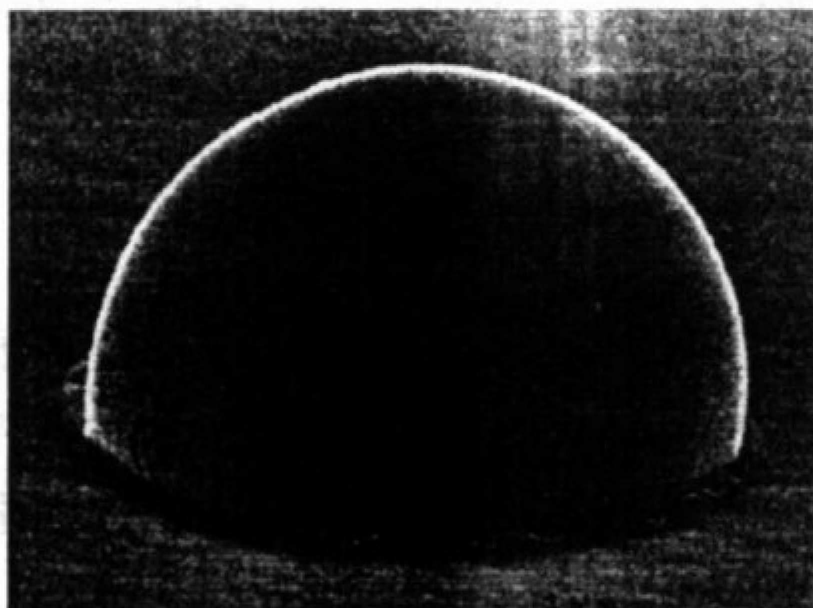


图 7.2　蓝宝石(1 600 ℃)上的微小铜液滴(Dominique Chatain 拍摄)

问题在于确定液滴以多大的角度与固体表面相交. 我们希望这一角度由存在的三个表面张力共同确定. 例如,液-气的表面张力越大,这一角度也越大(由于汞的这一表面张力非常大,其表面朝下倾斜而呈球状),因此可期望当铺展参数趋于零时,接触角变为零.

为了求出浸润角的值,我们把在固、液、气三相交汇的接触线(图 7.3)附近放大来观察.

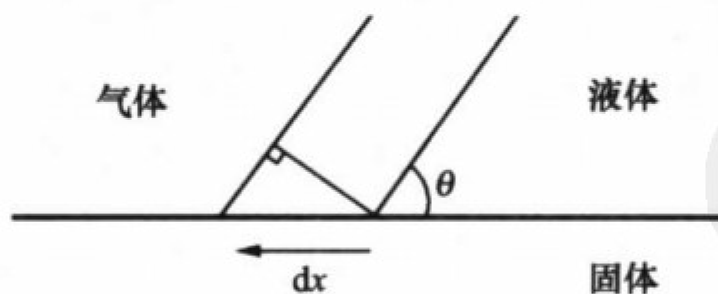


图 7.3　移动了 dx 的接触线

设想在平衡位置附近,接触线有一位移 dx. 形成此位移要付出一定能量为代价. 固-液和液-气界面的面积增加,而固-气界面减小. 由于液滴的体积守恒,接触角 θ 也减小,但由此导致的是高

阶修正,可以忽略.这一位移对每单位长度接触线引起的能量改变的总和可写成

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}\cos\theta dx. \tag{7.2}$$

在平衡的情况下,E 取极小值($dE/dx=0$),由此得到著名的杨氏(Young)关系(1805):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}. \tag{7.3}$$

此公式亦可表示成铺展参数 S 的函数:

$$\cos\theta = 1 + S/\gamma, \tag{7.4}$$

式中的 γ 简化表示液-气界面的表面张力 γ_{SV}.但是在这一形式下,只有 $S<0$ 时才能确定接触角.部分浸润与完全浸润之间的过渡在于铺展参数 $S=0$,亦即 $\theta=0°$.

7.2.2 接触线上的作用力

我们也可以从力的观点来理解杨氏关系:接触线是三个界面的终端,每个张力都以减小各自界面面积的方式作用在接触线上(图 7.4).平衡时,它们在固体(表面)上的投影相互抵消,这恰好导致了杨氏关系(方程 7.3).

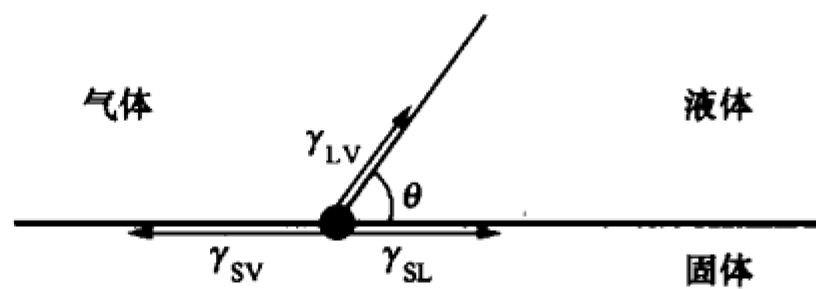


图 7.4 接触线(黑点)上的杨氏力结构

图 7.4 中还有一个方向向上的力,其值 $\gamma_{LV}\sin\theta$ 最大等于 γ_{LV},因此我们知道,它牵拉下面的固体底座向上,底座的硬度将对此作出反应.如果固体是弹性的,由胡克定律确定相应于该力的线性形变,此形变反比于固体的杨氏模量 E.于是,可以期待固体在接触

线附近有一圈向上凸起的“掐边”，其幅度 δ 的量纲关系可写成

$$\delta \sim \gamma/E. \tag{7.5}$$

实际上，至少对于非常软的固体(例如冰)，所期待的 δ 具有分子大小的数量级(几埃). 在第6章中我们确实看到，表面张力的量纲为 $\gamma \sim V_L/a_L^2$，而杨氏模量的量纲为 $E \sim V_S/a_S^3$(V_I 表示 I 相分子间的势能，a_I 为分子的大小，I 表示液体(L)或固体(S)). 当 $V_L \sim V_S$ 时，可推算出 δ 的数量级为 a，即分子的大小. 在图7.2上可以看到，因高温稍微软化了的蓝宝石表面上的铜液滴引发的这种形变的尺寸非常小.

另外还有一种情况，杨氏关系的竖直分量引起一个值得关注的效应：在部分浸润的情况下，将一个液滴放在另一种液体上面，有可能形成所谓“液体凸透镜”. 为了求出所形成的凸透镜形状的液滴的两个标志性角度 α 和 β(图7.5)，必须使用两个杨氏关系.



图7.5 部分浸润情况下液池上的液体凸透镜(例如水上的油滴)

7.2.3 液垫

在部分浸润的情况下，一个大液滴因重力作用而铺展成饼干似的垫形. 液垫的形状除去边缘部分外几乎全是扁平的，这是因为杨氏条件迫使液体与固体以一个角度 θ 相连接(图7.6). 下面我们将确定液垫的厚度 e 与哪些因素有关.

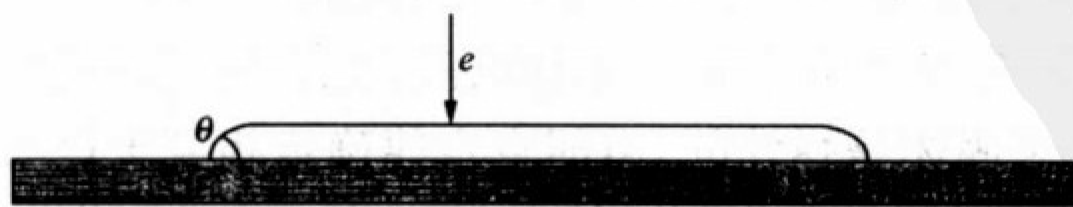


图7.6 部分浸润下液体的液垫

厚度 e 是由两个因素相互竞争的结果决定的：一个是重力，它力图减小液垫的厚度；另一个是表面张力，它在部分浸润区起着阻碍铺展的作用. 忽略液垫边缘部分(当液垫很大时，其贡献可忽略)，并将液垫的能量写成 E. 设想去掉液垫，留下的干表面的面积 A 用两个界面(固-液和液-气)来替换，与这些界面相应的能量可写成 $-SA$(S 为方程(7.1)定义的铺展参数)，同时液体离开固体且位于固体表面之上. 对液垫的厚度进行积分，可得到液垫的重力势能，于是 E 可写成

$$E \approx -SA + \rho g A e^2/2, \tag{7.6}$$

此处 ρ 是液体密度，g 为重力加速度.

因为液垫的体积 Ω($\Omega \approx Ae$)是一常数，如果利用 $A=\Omega/e$ 消去(7.6)式中的 A，就可发现式中包含相互对抗的两项(因 $S<0$，两项都为正)：第一项带有因子 $1/e$，有利于液垫变厚；第二项正比于 e，有利于液垫变薄. 液垫的厚度最终由 E 取极小值确定，于是有

$$e = \sqrt{\frac{-2S}{\rho g}}. \tag{7.7}$$

利用方程(7.4)消去 S，此式还可写成

$$e = 2\kappa^{-1}\sin(\theta/2), \tag{7.8}$$

式中

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \tag{7.9}$$

称为毛细长度. 油类毛细长度的值在 1.5～2.0 mm 之间，而水的毛细长度为 2.7 mm. 在薄于毛细长度的区域，相对于重力而言，毛细力起主导作用. 因此，它为我们提供了一个确定液滴是否可被称为液垫的判据：如果液滴的尺度比 κ^{-1} 大，那么它将被重力压扁而形成液垫.

液垫厚度 e 是接触角 θ 的单调上升函数. θ 的最大值为 π，这时有 $e=2\kappa^{-1}$. 对于水，e 的数量级为 5 mm(此值正是厨房或洗浴间的家具应垫起的最低高度，以防止被偶然洒落在地上的水所形

成的液垫浸湿).

有一种推导厚度 e 的数量级的快捷方法：对于一个几乎处处平坦的液垫，在距离为毛细长度 κ^{-1} 处与固体连接. 因为 κ^{-1} 是表示重力起主要作用的起始长度，因此可用一条与水平线成 θ 角的直线近似表示这个边缘区，于是对于小 θ 角可得到

$$e \approx \kappa^{-1}\theta. \tag{7.10}$$

此式正是方程(7.8)在小角度下展开式的首项.

7.3 完全浸润

7.3.1 铺展的判据

如果铺展参数为正($S>0$)，则有利于系统扩大两个界面(固-液和液-气)并减小干的固体表面，这样一来，液体将完全铺展. 这一性质不像部分浸润那样会经常遇见(一般而言，按照能量的观点，一个界面被两个界面代替是不利的)，而且对于一给定固体，这一性质要求液体的表面张力必须足够小(也就是说，扩展液-气界面应付出较小的代价). 此外，存在一个由 Zisman 给出的经验判据. 此判据规定：一给定的固态物质由临界张力 γ_c 标志，任何液体在界面张力小于 γ_c 时将完全铺展在这一固体上. 对于大多数塑料，γ_c 的数量级在 30～40 mN/m 之间，因此，大多数油类在塑料上能够完全铺展，但是水不能. 另外，洁净玻璃的 $\gamma_c>100$ mN/m，以至于水也能够完全铺展. 问题是，洁净玻璃的表面能很高，不能保持很久，任何灰尘或油脂极易被其表面吸附，因为这样可减小表面能. 因此，我们在一般条件下看到的玻璃(如窗玻璃、汽车挡风玻璃和眼镜)都是对水部分浸润的.

通常被称为高能固体的是一类 $\gamma_c>70$～100 mN/m 的固体，因此常见的液体在其上面都能铺展. 相反情况的固体则被称为低能固体.

7.3.2 浸润膜

仔细想一想，人们不禁会纳闷，在完全浸润的情况下，放在固体上的液滴一直会铺展到何处去呢？利用本书所一直采用的宏观描述，除了分子尺度的限制，这一铺展没有别的限制，因为张力有利于铺展. 在薄膜极限（典型值在 100 nm 以下）下，可将膜的单位表面的能量写为

$$E/A = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + P(e). \tag{7.11}$$

函数 $P(e)$ 通常是由长程力（即力程超过分子尺度 a 的力）贡献的，其长程性的物理根源由所考虑的系统来决定：$P(0)\to\infty$，$P(\infty)\to 0$. 通俗地讲，如果不同分子之间的相互作用是范德瓦尔斯引力，在小于其作用力程 100 nm 时，$P(e)$ 以 $1/e^2$ 的形式变化，于是有

$$P(e) = \frac{H}{12\pi e^2}. \tag{7.12}$$

此处 H 称为系统的 Hamaker 常数，此常数的大小通过所存在的三个相各自的极化率决定. 大多数情况下 $H>0$，其数量级为 k_BT.

$P(e)$ 的物理根源也可以是静电相互作用. 当液体是水时，在界面上会形成荷电层，力程为 10 nm. 更特殊的液体（如液晶和聚合物溶液）中还可存在一些特殊的相互作用.

这里我们只局限于范德瓦尔斯力的情况，即相互作用势以 $1/e^2$ 形式减小的情况. 在这种情况下，人们会发现，长程力对正在形成的膜起加厚作用，好像一种膨胀剂对正在铺展的皱橡胶液滴所起的作用一样. 如果想维持膜厚 e 小于相互作用力的力程，应该用物理的方法在膜表面上施加一压强，Derjaguin 称之为拆分压强（disjunction pressure）：

$$\Pi(e) = -\,\mathrm{d}P/\mathrm{d}e. \tag{7.13}$$

1985 年，Joanny 和 de Gennes 由此公式推导皱橡胶的厚度. 在体积不变情况下，求方程(7.11)的极小值，可得到平衡厚度

$$e_0 = \sqrt{\frac{H}{4\pi S}}. \tag{7.14}$$

这一表达式极好地反映了铺展力的减薄作用与范德瓦尔斯力的增厚作用之间的协调. 参数数量级的不同和对这些参数较小的敏感性所引起厚度的差别实际上很小,约为分子尺度. 在长程力作用下,有利于皱橡胶产生膨胀的情况是在接近浸润转变区域($S\to 0$)观察到的.

浸润膜也可以通过其蹬坡能力表现出来(由于它们很薄,对重力很不敏感). 在人们实现氦气液化的早期,时常发现这种昂贵的液体好像会从容器中逃逸掉. 液氦是一种"普遍"(严格讲应是"几乎普遍",因为最近发现它只是部分浸润金属铯)浸润的液体,在2 K 的温度以下变为超流体. 液膜沿着容器器壁铺展移动,由于没有通常限制其移动的黏性阻力,于是液体通过被浸润的容器外壁向下流动而逃逸.

7.3.3 表面熔化

另一个能证明完全浸润的值得关注的情况是表面的熔化. 我们从法拉第(Faraday)问题开始来讨论这个问题: 雪的凝聚力是从哪来的?在0 ℃以下收集的雪片是怎样做成雪球的?人们有时认为这同水的特殊相图有联系,就像人们挤压冰时,冰变成了液体一样. 然而法拉第却发现做成雪球时并不一定需要挤压.

他给出的答案是"浸润". 假定液体水浸润固体水,极其有趣的是,冰以减少其表面能 S 的方式融化一点点. 当然,这样做它要付出一定的能量,此能量等于融化温度下液体水和固体水之间的化学势之差. 如果离熔点不远(对于水,典型值在$-30\sim0$ ℃之间),能量总和可以有利于冰表面上存在一层融化的薄膜.

如果在这种情况下让两块冰接近,它们刚一接触就失去了气相,也就失去了浸润,因此也就失去了表面膜存在的原因. 液体水便开始固化,将两块冰粘在一起. 水的薄膜对冰充当了建筑物中两

块砖之间水泥的角色.

参考文献

[1] Langmuir I J. Chem. Phys., 1933, 1: 756

[2] Zisman W. In: Contract Angle Wettability and Adhesion. Advances in Chemistry, No. 43, Amer. Chem. Soc., Washington, 1964

[3] Taylor G I, Michael E J. Fluid Mech., 1973, 58: 625

[4] de Gennes P G. Rev. Mod. Phys., 1985, 57: 3

第8章 毛细提升

8.1 弯 月 面

8.1.1 特征尺寸

通常液体被装在具有竖直器壁的容器中，液面几乎全是平的，这是重力造成的结果；但是靠近器壁处是个例外，因为在那里液面必须满足杨氏关系而发生了变形. 对于浸润情况($\theta<90°$)，液面在器壁处微微提升，而对于非浸润情况($\theta>90°$)，液面则微微下降. 液体在表面弯曲的部位称为弯月面.

弯月面的形状决定于促使其存在的毛细力与阻碍其形成的重力之间的平衡. 我们先来分析一下压强情况. 紧靠液面下面，拉普拉斯压强等于流体静压强. 如用 z 表示水平液面以上界面的高度，外面压强用 P_0 表示，而 R^{-1}为该点的曲率，则在这一点可写出

$$P_0 + \gamma/R = P_0 - \rho g z. \tag{8.1}$$

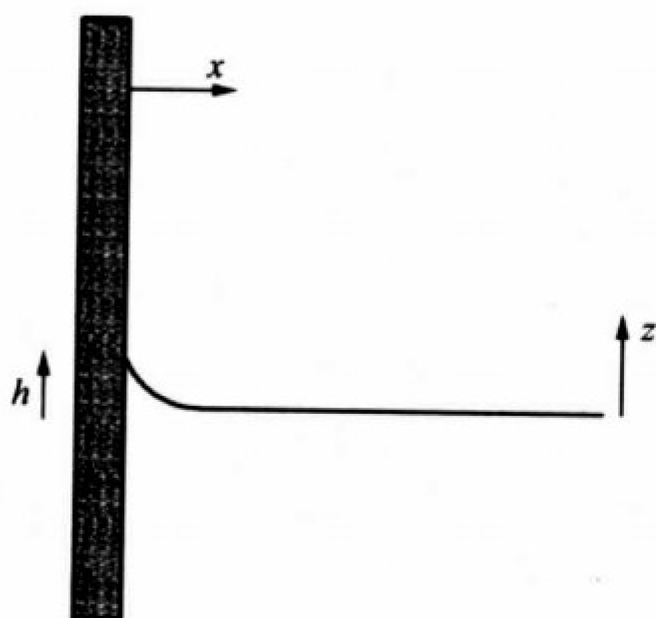


图 8.1 液面沿器壁的弯曲

由此方程不难看出，如果 $z>0$(液面向上弯曲，图 8.1)，曲率为负，正好导致液体被吸引向上. 高度 z 沿着界面不断变化(从水平界面的 $z=0$ 到弯曲液面在器壁处的高度 $z=h$). 同时可发现，界面的曲率半径也随着 z 处处改变(弯月面并不呈球面).

方程(8.1)还可以简单地写成

$$-Rz = \kappa^{-2}, \tag{8.2}$$

式中出现了由方程(7.9)定义的作为唯一特征长度的毛细长度 κ^{-1}. 根据人们日常观察发现,弯月面的大小在毫米数量级. 但是还须注意,如果水池上方流体的密度与水池中液体的密度可以相比较,毛细长度可能更大. 在这种情况下,将毛细长度定义中的液体密度 ρ 换成液体密度差 $\Delta\rho$ 更为合适. 类似地,当重力减小($g\to 0$)时毛细长度会发散,弯月面将扩大到整个容器宽度范围,如同图 8.2 所示的重力为零时玻璃杯中盛有浸润液体的情况一样.

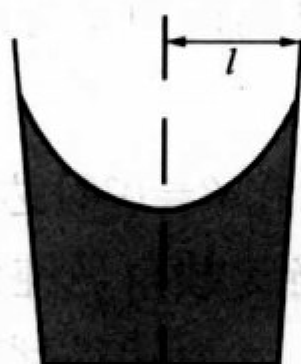


图 8.2 微重力下盛有浸润液体的玻璃杯

总之,若容器的横向尺度 $l>\kappa^{-1}$,弯月面的特征长度则为毛细长度,反之则为 l.

8.1.2 高度与形状

让我们重新回到方程(8.2). 一般而言,一条平面曲线的曲率 $C=1/R$ 可表示为

$$\frac{1}{R}=-\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}s}, \tag{8.3}$$

式中的 α 表示曲线上某点的切线与竖直方向的夹角,s 为曲线坐标. 对于圆,R 为常数,方程(8.3)立刻给出圆弧 $s=\alpha R$.

如果变换到笛卡儿坐标系,在 Oxz 平面,方程(8.3)可重新写成

$$\frac{1}{R}=-\frac{\mathrm{d}^2z/\mathrm{d}x^2}{[1+(\mathrm{d}z/\mathrm{d}x)^2]^{\frac{3}{2}}}. \tag{8.4}$$

因此,方程(8.2)是弯月面的轮廓线 $z(x)$的二阶微分方程,此方程的解 $z(x)$必须满足两个极限边条件. 用在无限远处(即水平液面处)的 $\mathrm{d}z/\mathrm{d}x=z=0$ 作为边条件,给出方程(8.4)的第一积分:

$$\frac{1}{[1+(\mathrm{d}z/\mathrm{d}x)^2]^{\frac{1}{2}}}=1-\frac{z^2}{2\kappa^{-2}}. \tag{8.5}$$

方程(8.5)可用于计算弯月面提升的高度 h. 液体在 $z=h$ 处,

以杨氏角 θ 与固体相连接，于是可给出

$$h=\sqrt{2}\,\kappa^{-1}\sqrt{1-\sin\theta}. \tag{8.6}$$

h 在 $\theta=0°$ 时达到最大高度 $h=\sqrt{2}\,\kappa^{-1}$(对于水，此高度为 4 mm). 当接触角是钝角时，弯月面下降的高度 h 由(8.6)式给出.

为了得到弯月面的轮廓线，应对方程(8.5)进行积分. 此时将轮廓线表示为 $x=x(z)$ 较为方便. 利用固体表面($x=0$)处 $z=h$ 来定义 x_0，可得到一个不是特别漂亮的解析式[①]：

$$x-x_0=\kappa^{-1}\cosh^{-1}\frac{2\kappa^{-1}}{z}-\sqrt{2}\,\kappa^{-1}\left(2-\frac{z^2}{2\kappa^{-2}}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{8.7}$$

8.1.3 绳上的弯月面

我们要问，如果把一条细绳(半径为 r)同液体接触将会发生什么事情?因为我们发现，把比重计插入水中或观察水蜘蛛在水面游动时，比重计或水蜘蛛与水接触的每只脚都使水面明显变形.

如果细绳是毛细的(直径约为头发丝粗细或几百微米左右)，可观察到弯月面的高度明显小于 κ^{-1}(即沿平直器壁的弯月面的特征高度). 与平面情况相同，界面方程由拉普拉斯压强和流体静压强相等导出，但是由于同细绳相关的附加弯曲的存在，方程(8.1)可重新写成

$$P_0+\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=P_0-\rho g z, \tag{8.8}$$

式中 R_1 和 R_2 分别为界面任意一点的两个主曲率半径. 当然可以对方程(8.8)进行数值积分，但我们还期望了解物理过程是如何发生的. 在接触线附近，曲率的数量级为 r^{-1}，远比平面情况的数量级 κ 大，于是有 $r\ll\kappa^{-1}$. 在方程(8.8)中，含曲率的那些项比流体静力学项大许多，以至于在细绳附近可以忽略重力. 弯月面的方程

---

① 这里给出的表达式(8.7)与 Landau L D, Lifshitz E M. Fluid Mechanics. 2nd ed. Oxford: Pengamon Press, 1987. 243 中给出的不同. 作为练习，读者不妨考查一下差异的原因. ——编者注

(8.8)变成零曲率表面的方程

$$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=0. \tag{8.9}$$

在第 6 章,我们曾提到该方程在柱坐标中的解是一条悬链线:

$$x(z)=r\mathrm{ch}\left(\frac{z-h}{r}\right)-r. \tag{8.10}$$

为简化代数运算,式中假定液体是浸润的($\theta=0°$),积分常数 h 给出了弯月面的高度: $x(h)=0$. 计算 h 时要注意,由方程(8.10)给出的轮廓线只有在容器无限大时才与实际相符. 重力阻碍了弯月面向无限远延伸,弯月面向外延伸的范围为毛细长度的数量级($x=\kappa^{-1}$),由此可得

$$h\approx r\ln(2\kappa^{-1}/r), \tag{8.11}$$

也就是说,h 等于细绳半径的几倍(对于 $r=10\ \mu\mathrm{m}$, $\kappa^{-1}=1.5\ \mathrm{mm}$,我们有 $h=60\ \mu\mathrm{m}$),弯月面向外的扩展尺度远大于它的高度. 反之,对于平板情况,这两个量的数量级相同.

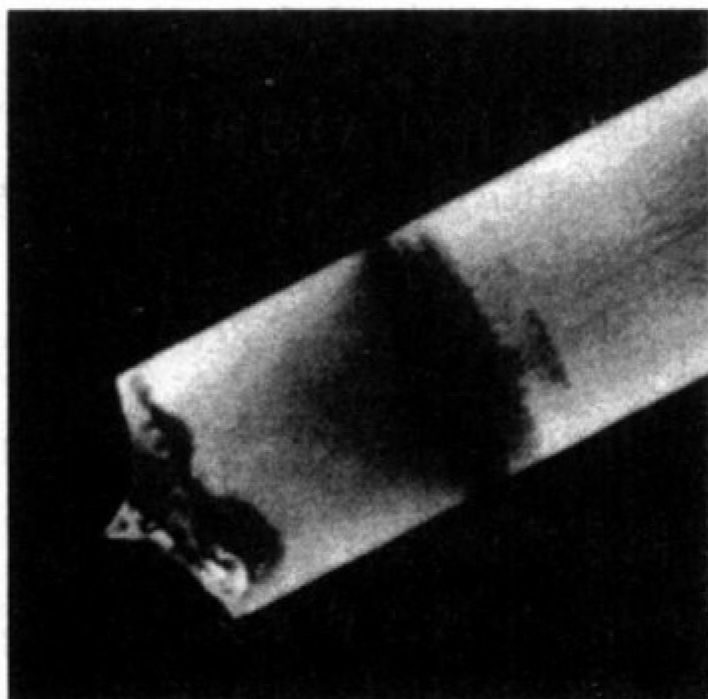


图 8.3 置入酸池中的玻璃纤维被弯月面处的酸腐蚀得到的细尖
(Ken Takahashi 拍摄)

以上这些结果的一个应用是制造原子力显微镜(atomic force microscope, 简称 AFM)探针那样的极细的尖状物. 将一条纤维置于盛有浸润性酸溶液的容器中,酸可腐蚀纤维. 纤维的半径随时间

不断减小，弯月面也因此下降(方程(8.11)表明 h 是 r 的递增函数)，直到生成一个极细的尖为止. 图 8.3 给出了一个这种细尖的照片，细尖是将一根玻璃纤维置于氢氟酸和己烷的交界面之间得到的. 对于这样一个系统，纤维是毫米数量级，毛细长度是厘米数量级，于是恰好有 $r \ll \kappa^{-1}$.

8.2 细管中的毛细提升

8.2.1 历史回顾

如果一支细管碰到浸润液体，液体便会上升到管中. 表现毛细力存在的这一颇有戏剧性的演示曾经起到过极重要的历史作用. 因为这一实验是毛细力研究的出发点，所以列举人类认识毛细力的若干历史片段是值得的.

述及此现象的第一个人是 Léonard de Vinci. 由于惊奇于所发生的提升"同重力的自然规律相矛盾"，他把这一细管实验记载在笔记中. 在他之后，相继出现了已被当今科学家所遗忘的一系列实验：J. Rohault(1620—1675)把毛细提升解释为是管中的空气变稀薄导致了减压的结果. 天文学家 Montanali(1633—1687)建议用毛细提升解释植物以及树中浆液的上升(这是一个现在仍被讨论的问题). G. Borelli(1608—1679)曾发现木星(Jupiter)的几个卫星并分析了跳蚤的跳跃(这表明他是对于逃逸重力极其感兴趣的一个人)；他还在 1670 年指出毛细管中液体所达到的高度反比于细管的半径.

但是，一些主要发现应归功于英国科学家 F. Hauksbee (? —1713)，他作了一系列关于毛细提升现象的完整实验. 他指出：

(1) 无论是在空气中，还是在真空中，提升完全一样.

(2) 这种提升在非常靠近的两个平板间也会发生，其提升高

度(二平板间距等于细管的直径时)是细管情况的 1/2.

(3) 若用两个平板相交成锐角的尖劈,从侧面观察会发现提升呈双曲线形. 液体愈被约束,提升愈高(第一个完成这一实验的人是"级数展开之父"泰勒(B. Taylor)①).

(4) 提升高度与器壁的厚度无关. 取内径相同、器壁厚度比为 1∶10 的两个细玻璃管,提升高度相同.

牛顿在他的专著《光学》中评述了这些实验,但不幸的是,他没有提到 Hauksbee 的名字.

8.2.2 毛细提升定律

一个世纪后,拉普拉斯(1805)解释了所有这些观测. 如果干管的表面能 γ_{SV}大于湿管的表面能 γ_{SL},管中的液体上升. 因此,可定义一个浸渍参数 I,并写成

$$I = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}. \tag{8.12}$$

如果 I 为正,系统有利于湿表面,提升便会发生(或者系统是多孔的,浸渍将会发生);反之,液体在管中毛细下降,因为将湿表面用干表面替换会得到一部分能量. 杨氏关系 $I=\gamma\cos\theta$ 表明,浸渍判据($I>0$)也可写成等价形式: $\theta<90°$.

浸渍判据($I>0$)远比铺展判据($S>0$)受到的限制弱得多,这是因为 $I=S+\gamma$. 浸渍判据非常适合于通常的观测. 液体在固体上自发铺展是很少见的,而海绵吸收液体却是常见的,后者正是人们绘油画前要预先打好底层的原因之一. 例如在墙壁上,首先涂上一层多孔的、能吸收油漆的涂料,这样一来,油漆不是涂在平坦的固体上面,而是涂在固体和液体的混杂物上,铺展就容易多了.

提升一直进行到重力势能与表面能相协调为止. 一个液柱的

① B. 泰勒(1685—1731),英国数学家. 因 1712 年提出将任意单变量函数展开为幂级数的泰勒定理而著名,1714—1718 年任英国皇家学会秘书. 他曾作过关于物理问题的数学研究. ——编者注

能量写成高度 z 的函数为

$$E = -2\pi rzI + \pi r^2 z^2 \rho g/2. \tag{8.13}$$

此处忽略了弯月面的前端细节，这在 r 远小于提升高度 z 时是正确的. E 的极小值对应于毛细提升高度 z_0：

$$z_0 = \frac{2\kappa^{-2}}{r}\cos\theta. \tag{8.14}$$

这里借助了杨氏关系，可看到式(8.13)中显含 I，而且式(8.14)中引入了方程(7.9)定义的毛细长度 κ^{-1}.

我们需要对方程(8.14)作几点解释：首先，它同 Hauksbee 的几个观测相符(z_0 以 $1/r$ 的方式变化，与外界压强或管壁厚度无关). 其次，它既可描述毛细提升又可描述毛细下降(z_0 的符号与 $\cos\theta$ 的符号相同)，高度随接触角的减小连续增加，并且在 $\theta=0°$ 时达到其极大值. 当水进入直径为 10 μm 的管中时，z_0 可达到米的数量级. 人们甚至还可能想到，提升高度可以超过这个极大值. 引入以下从能量角度作出的推理，表面上看好像是对的：先验地看，没有什么能阻止方程(8.12)所定义的量 $I>\gamma$，原因很简单，这种情况相应于 $S>0$. 然而，毛细提升实际还是要受到方程(8.14)中 $z_0(\theta=0°)$ 值的限制. 因为如果 $S>0$ 时，有一层微观膜在弯月面的前端扩展，于是弯月面不是压在干的固体上，而是压在被这一层微观膜预先浸润的固体上，结果 I 值饱和于 γ. 这有时被称为 Antonov 规则①.

最后还要指出，我们建立方程(8.14)的条件 $r \ll z_0$ 意味着细管远小于毛细长度($r \ll \kappa^{-1}$)，也就是说，细管尺度实际上低于毫米数量级. 如果不满足这个条件，必须对方程(8.14)进行修正. 关于 $z_0(r)$ 的规律的修正中最主要的一个是数量级为 r 的修正，其余数

① Antonov 规则是由 G. Antonov 在 1907 年得到一个经验规律 (Antonov, G. J. Chem. Phys., 1907, 5: 372)，其内容为：两相互饱和的液相所构成的液-液界面的张力为二者表面张力之差. 后来的实验表明，Antonov 规则适用于一些体系，但并不具普遍性. ——编者注

量级的修正从19世纪首先由拉普拉斯得到,然后由泊松(Possion)、高斯(Gauss)和瑞利(Rayleigh)进一步精确化了的数学展开式中得出①.

8.2.3　毛细力

按照压强来推理(图8.4),也可得到毛细提升的高度.对于直径比毛细长度小得多的细管,弯月面的前端是半径为 $r/\cos\theta$ 的球形表面,紧邻界面下边(位于图中的 A 点)的压强可由拉普拉斯定律给出:

$$P_A = P_0 - 2\gamma\cos\theta/r, \tag{8.15}$$

式中 P_0 代表外面压强(大气压强).方程(8.15)中的负号反映了界面下边的液体受到减压的事实,因为界面朝大气方向弯曲.B 点的压强由 P_0 控制,而 A 点和 B 点的压强差就是流体静力学压强,高度为 z_0 的液体压在细管底部.压强的平衡条件可写成

$$P_0 - 2\gamma\cos\theta/r = P_0 - \rho g z_0, \tag{8.16}$$

于是由此立刻推得毛细提升定律(方程(8.14)).

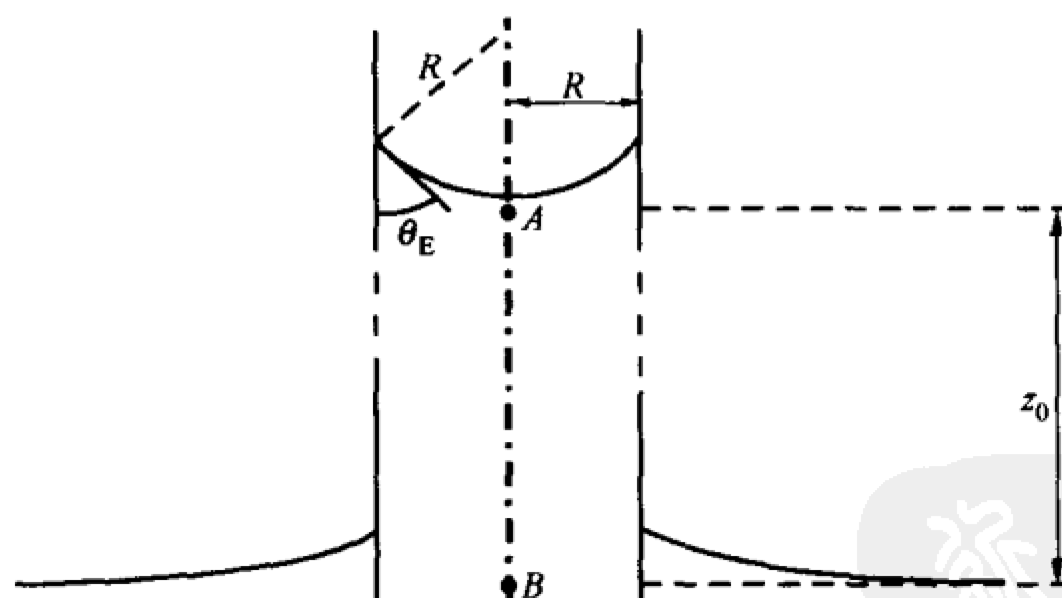


图8.4　B 点和 A 点的流体静压降平衡了 A 点的拉普拉斯减压

对于解决毛细提升问题,这种形式的推理通常更容易操作.人

① 瑞利爵士曾给出一个适用于 $r \ll h$ 的更精确的展开式: $2\gamma/\rho g \equiv a^2 = r(h + r/3 - 0.1288r^2/h + 0.1312r^3/h^2 + \cdots)$.——编者注

们都很清楚，不可能利用毛细提升产生喷泉(Léonard de Vinci 曾认为山上的水源来自于毛细提升)，为了使液体从管中喷出，必须使液面向相反方向弯曲，这样就产生了同提升不相容的附加的拉普拉斯压强. 如果把一支高度 $h \ll z_0$ 的细管竖直插入池中液体里，液体将漫及整个细管，而弯月面具有同池液的流体静压强差 $-\rho g h$ 相平衡的曲率.

最后，根据这些考虑可导出液体进入管中所需的力. 如果有液体进入管内，进入的液柱的重量需要一个向上的力 F 来平衡，此力可写成

$$F = \rho g \pi r^2 z_0, \tag{8.17}$$

式中的 z_0 用方程(8.14)代入，可得到

$$F = 2\pi r \gamma \cos\theta, \tag{8.18}$$

支持液柱的单位接触线上的力 f 可写成

$$f = \gamma \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = I. \tag{8.19}$$

方程(8.19)在实际中非常重要，它提供了一种测量表面张力的简单方法，称为 Wilhelmy 法. 此法的原则是：将一几何形状确定的物体(通常是一块板或一根纤维)与液体相接触，并测量作用于该物体的毛细力，此力可写成

$$F = p\gamma \cos\theta, \tag{8.20}$$

式中的 p 表示接触线的周长. 我们有好几种办法可用来排除测量接触角的困难.

首选方法是使用具有高表面能的、可被所有常见液体浸润的一种固体(这时作用于该物体的毛细力可直截了当地表示为 $F = p\gamma$). 不幸的是，这样的固体会极快地自污(任何被固体吸附的灰尘都会降低其表面能)，因此在每次使用之前必须细心清洗. 人们通常使用铂金属，并用火焰烧烤使其表面复新.

最常用的方法是拔出法. 从液池中拔出(要缓慢地拔，以避免任何动力学过程产生力)固体时，固体受力必有一极大值，此极大值对应于毛细力正好沿竖直方向的时刻(物理上讲，接触线被锚定

在固体的棱面上且接触角 $\theta=0°$),相应于方程(8.20)给出的极大值 $p\gamma$.

这些方法通常都用从液池中拔出的物体命名,如圆环法和马镫法,由于它们的高精度(数量级为1%)而被广泛地使用.很容易用恒温器围住液池,以便在确定的温度下进行实验.研究液-气界面吸附的动理学就是采用这种方法.同样,也可改变液-液界面的形状,以得到相应的界面压强.

参 考 文 献

[1] Pierre Simon de Laplace. Oeuvres Complètes de Laplace. tome IV. Suplément au Livre X du Traité de la Mécanique Céleste — 2ème Suplément au Livre X. Première publication, 1806. 394

[2] Landau L D, Lifshitz E M. Fluid Mechanics. London: Pergamon Press, 1959

[3] de Gennes P G, Brochar-Wyart F, Quéré D. Capillarity and Wetting Phenomena — Drops, Bubbles, Pearls, Waves. New York: Springer, 2004

第9章 实际表面

9.1 锚定现象

9.1.1 接触角迟滞

直到现在我们所描述的现象都是发生在理想(光滑、化学均匀的)固体上的情况. 在这种情况下,置于固体上的液滴以杨氏接触角 θ 与其相连接. 但实际上,任一固体表面总是存在化学缺陷(各点的化学组成不同)或物理缺陷(表面粗糙),在这样的表面上,接触角的值其实不是唯一的. 如果我们在其上放一滴液体,再继续喷入更多的液体(如用注射器),人们会发现液滴被锚定在接触线上,但接触角却在增加,这样一直持续到一个阈值角,通常记为 θ_a. 超过这一阈值,接触线将向前推移,人们称这个阈值角为前进角. 相反地,如果减小这一液滴(如用注射器抽出液体),可发现类似的现象,即接触线也被锚定到一个阈值角 θ_r,称为后退角,且 $\theta_r<\theta_a$. 小于这个阈值角,接触线将后退. 前进角和后退角的差值 $\Delta\theta=\theta_a-\theta_r$ 称为角迟滞.

存在这种迟滞现象的最通俗的演示是很小的液滴在斜面上具有被粘住的能力. 如果接触角是杨氏角的话,那么斜面上的液滴总是向下滑行. 实际上,液滴下边的角比上边的角大,这种状态显示了有一个反抗液体重量的力存在. 从单位长度接触线上的毛细力具有 γ 的数量级可推出,只有比毛细长度更小的液滴才具有粘在窗户玻璃上停留的性质.(下次下雨天你可以此为消遣了!)

理想的表面可用小差值 $\Delta\theta$($\Delta\theta\leqslant 5°$)来定义. 实验发现,任意

表面(如将水洒在没擦干净的玻璃表面)上的 $\Delta\theta$ 是很大的,具有接触角 θ 本身的数量级(涨落很大,即几十度). 特别是 Johanson 和 Dettre 用粗糙表面的实验已经证明接触角的迟滞现象是由于表面的缺陷造成的. 通过测量接触角的迟滞现象来检测表面的清洁度是一个相当经济的办法,但至今尚无完整的理论来预言实际表面可能观察到什么样的弛豫现象.

9.1.2 三重线的锚定现象

按照宏观缺陷来推理,人们总能给出一个关于接触角的多值性的简单想法. 例如,假定化学组成在某一 A 点发生改变(图 9.1),一边的接触角为 θ_1,另一边的为 θ_2. 可以发现,当接触线到达 A 点时,接触角可以取 θ_1 和 θ_2 之间的所有值,这同杨氏关系毫无矛盾. 从微观尺度上看,表面的组成在 A 点附近是连续变化的;同样地,杨氏角在这一区域也从 θ_1 连续变化到 θ_2.

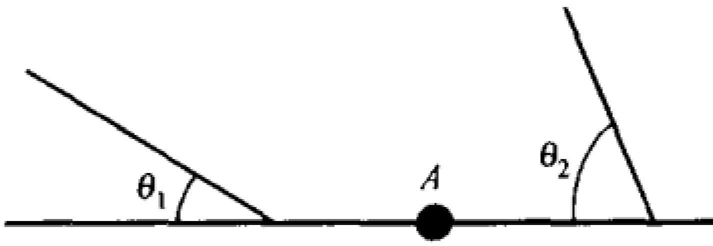


图 9.1 在 A 点浸润发生变化的表面

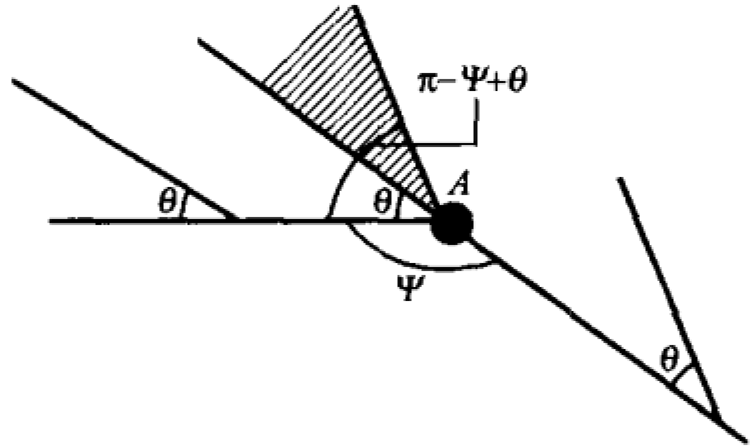


图 9.2 固体表面的物理缺陷

我们也可以用类似的方式对物理缺陷进行推理(图 9.2). 假定除了 A 点附近有一裂痕外,表面几乎都是理想的. 液体与水平线的接触角一直到 A 点都成 θ 角(假定缺陷是宏观的,观测者的测量是相对于固体的主导方向为地平线进行的),离开此点则成 $\pi-\Psi+\theta$ 角. 在 A 点处(在其邻域,裂痕是连续变化的),一接触线可取这两个角度间的所有值(图 9.2 的阴影区),这一现象有时称

为"眼角排列"[①]. 如果增大液滴使其接触线到达 A 点，那么接触角必在区间$[\theta,\pi-\Psi+\theta]$中.

"眼角排列"的一个极限情况是盛满水的水杯. 如果水在干净的玻璃杯壁上的接触角为零，在杯的顶部好像可以一直接近 π，这恰在所预言的区间里(因为 Ψ 本身等于零). 这正是角度变化为极大值的情况.

9.2 织构表面上的浸润

9.2.1 实验

固体表面的缺陷并不只产生迟滞，它还会造成平均接触角的改变. 利用织构表面可调节固体的浸润性质，这种办法具有极重要的工业技术应用潜力. 这方面的第一个实验是由 Johanson 和 Dettre 完成的. 他们测量了蜂蜡上液滴的接触角(包括前进角和后退角)，通过持续烘烤可使固体逐渐改变其光滑度，从而改变表面的织构. 在图 9.3 上可看到他们的实验结果. 接触角用度表示，它是基座粗糙度 r 的函数，而粗糙度 r 定义为实际表面面积对于表观表面面积的比值[②]. 这些实验并没有测量 r 的值，因此横坐标的标尺只是定性的.

人们发现粗糙度 r 对于平均接触角和弛豫性质都有极大影响. 首先，在低粗糙度时，随着 r 的增加，前进角增大，而后退角却减小(因此弛豫在第一区域增大). 其次，对于 r 的某个值，两个角度很快增大到一饱和值，之后不再改变. 与此同时，弛豫性变得很

---

① 原文 canthotaxie 一词由词根 canthis 和后缀-taxia 组成. canthis 的含义为：(1) 上下眼睑交会所形成的任一角度；(2) 眼角. -taxia 的涵义为特殊排列. 故此处将 canthotaxie 译为眼角排列. ——编者注

② 按照粗糙度的此定义，假定某一表面面积的表观值为 s，实际值为 s^*，则该表面的粗糙度 $r=s^*/s$. 由于实际表面总是起伏不平的，故其实际值总是大于表观值，所以一般总有 $r>1$，只有在理想表面情况下才有 $r=1$. ——编者注

弱，甚至低于最平滑的表面上的测量值. 从实用观点考虑，粗糙度好像是一种控制浸润特别有效的方法.

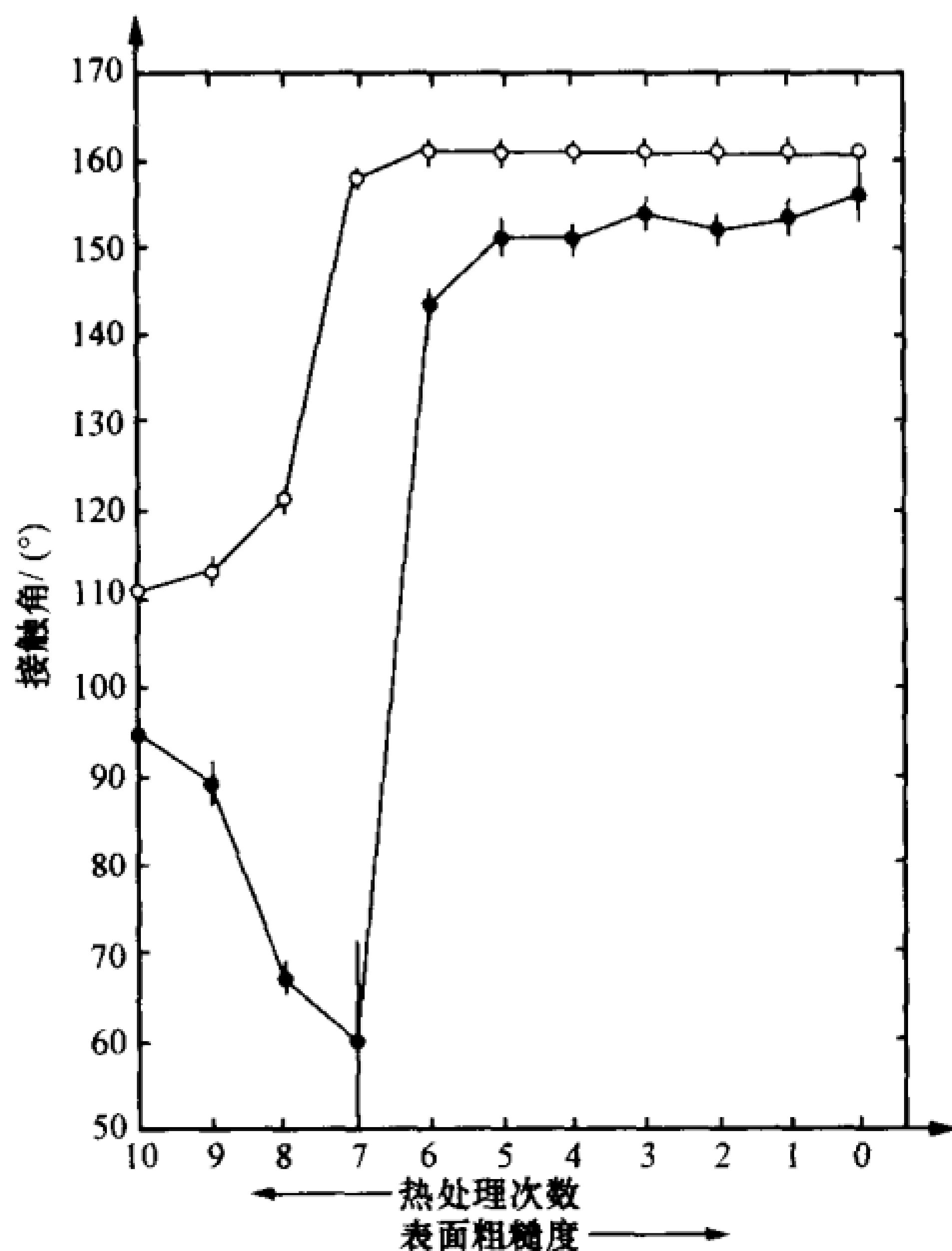


图 9.3　水的前进角(空心圆)和后退角(实心圆)与蜂蜡基座粗糙度的函数关系
表面粗糙度随热处理次数的增加而减小(数据由 Johanson 和 Dettre 提供).

1997 年，由日本 Kao 公司工程师所完成的另外一系列实验揭示了高粗糙度衬底表面的化学性质是如何影响表观(平均)接触角的. 图 9.4 给出了表观浸润角 θ^* 与在具有相同化学性质的光滑表面上测量的杨氏角 θ 的函数关系，人们可看到一些戏剧性的变化.

在亲水的一边($0<\cos\theta<1$，即 $\theta<90°$)，θ^* 角明显减小，但其数值总达不到 0°. 单纯调节固体的粗糙度并不能够导致浸润性的转变. 在所选用的表示(横坐标和纵坐标均用角度的余弦表示)中，实验点在两个线性区域变化. 人们因此可以怀疑不存在一个单一

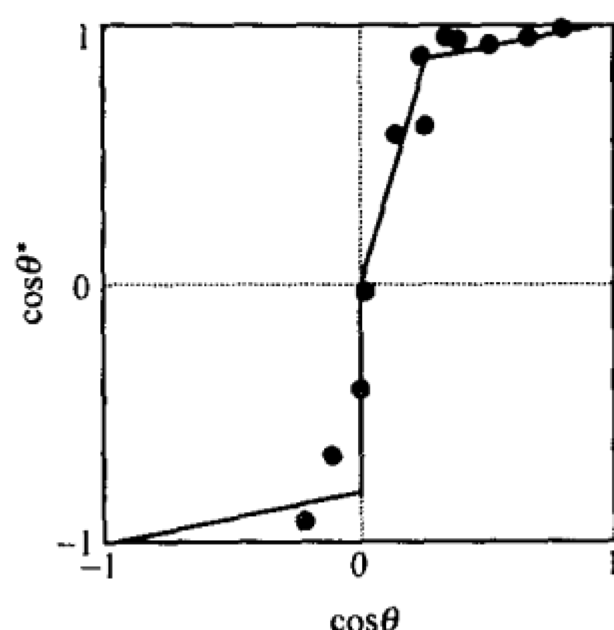


图 9.4 粗糙表面上的表观接触角 θ^* 作为相同光滑的表面上测量的杨氏角 θ 的函数

方案能够解释图 9.4 中的所有数据. 在疏水的一边($-1<\cos\theta<0$, 即 $\theta>90°$), 很明显仅有较少的实验点(这同人们不会制造一个非常疏水的光滑表面的事实有关). 尽管如此, 人们还是发现了重要的效应(对照图 9.3 中接触角的突变): 一旦 $\theta>90°$($\cos\theta=0$), θ^* 角突然增加, 而且此后好像不会改变很多.

总而言之, 人们发现接触角是一个对物质粗糙度与化学性质敏感的函数. 同时调整表面的粗糙度设计及化学性质, 就可有效地调节固体的浸润性质. 今天, 许多大的工业研究组(如 Rhodia, Bayer, Kao 和 BASF)在这方面都做了一些研究工作.

9.2.2 Wenzel 模型

了解粗糙度对浸润的影响的第一个尝试应归功于 Wenzel (1936). 他假设定域接触角是由杨氏关系(方程(7.3))给定的, 并试图确定粗糙但化学上均匀的表面的表观接触角 θ^*. 假定粗糙尺寸远小于液滴大小, 考虑接触线有一小位移 dx 来计算 θ^* (图 9.5), 那么表面能在每单位长度接触线上将改变 dE, 并可写成

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}dx\cos\theta^*, \tag{9.1}$$

式中 r 为固体表面的粗糙度. 平衡条件由 E 达到极小值确定. 当 $r=1$(光滑的理想固体表面)时, 可重新导出杨氏关系. 对于 $r>1$, 平衡条件导致 Wenzel 关系:

$$\cos\theta^* = r\cos\theta, \tag{9.2}$$

式中的 θ 为杨氏角. Wenzel 关系以紧凑的方式明确表述了两个性

质：若 $\theta<90°$（亲水固体），可有 $\theta^*<\theta$（这是因为 $r>1$ 的缘故）；同理，若 $\theta>90°$，则有 $\theta^*>\theta$. 亲水性与疏水性均被粗糙度所加强.

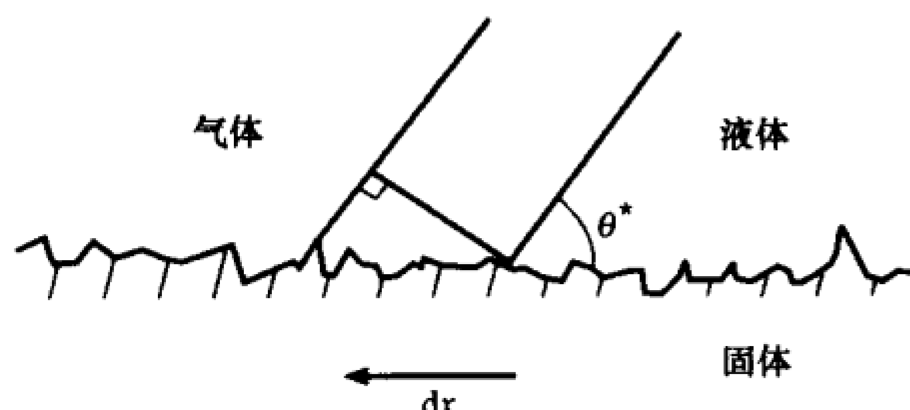


图 9.5 在位于粗糙固体上的液滴边缘考虑接触线向左的一段小位移 dx

方程(9.2)同样预示了浸润与干燥之间的转变. 粗糙度 r 是无界的，但存在一个阈值 r^*. 在此阈值之外，根据 $\cos\theta$ 符号的不同，浸润可变为完全浸润的或零浸润的. 可先验地确定 $r^*=1/\cos\theta$（对于 $\theta=60°$, $r^*=2$）. 这同现有实验数据中表观接触角总是大于 0°且小于 180°的事实相矛盾. 人们因此发现，虽然 Wenzel 关系总体上能定性地描述前一节中所述的一些观测结果，但是不能解释这些观测结果的细节.

9.2.3 复合粗糙表面

Wenzel 论证的弱点在于假定了液体小心翼翼地追踪固体表面的每一起伏. 在疏水情况下，例如把粗糙的固体视为一种多孔的结构，可以假定液体并不渗入孔中（因为这不满足浸渍判据，我们看到的是 $\theta<90°$）. 因此可设想液体仅仅是躺在一种复合表面上，即由固体与气体交错连接组成的拼结物(patchwork)的表面上. 于是我们立刻就会明白为什么这会导致接触角增大，因为液体不是仅仅在空气里，而且还处于空气上面. 这种条件下的液滴应该类似于自由液滴，看到的形状应是球形的.

在这种条件下，实际的问题是了解液滴下面的空气陷阱是如何产生的. Johanson 和 Dettre 通过他们的实验给出了第一个答案：衬底应该足够粗糙. 人们看到在粗糙度的阈值以外，接触角有

一突变,这可解释为液滴下面空气陷阱的出现. 更普遍地讲,属于这一陷阱的所有接触线应该处于平等地位,即实现同一个杨氏交界. 图 9.6 演示了具有同一波长但粗糙度不同的两个正弦形状的表面模型. 对于一给定的杨氏角(钝角,因而在疏水区),发现存在一个幅度的(也是粗糙度的)阈值,在此阈值上恰好有一个空气陷阱处于液滴下面.

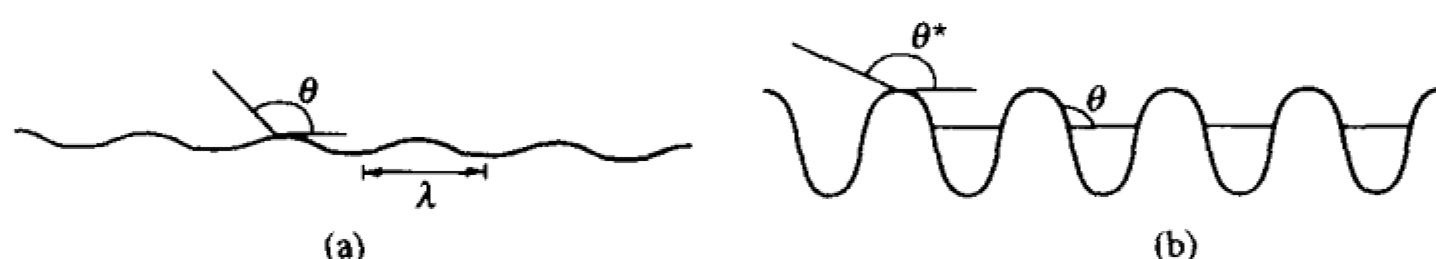


图 9.6 两个疏水的正弦形粗糙的表面模型
杨氏条件只控制第二个曲面上的空气陷阱.

存在空气陷阱的区域称为超疏水(super hydrophobic)区域,在此形成的液滴称为液珠. 自然界创造了大量由各种各样的织构形成的超疏水表面：在动物方面,蝶类(翅膀上有次序地排布着细鳞片的一类昆虫)或鸭羽毛都具有这种性质. 在植物方面,大量的叶片具有超疏水性,如食虫植物水玫瑰(drosera)或小麦叶和嫩的青豆叶. 这些植物排斥喷洒的任何水溶液,这正是处理它们的困难之处.

这些超疏水性植物中最知名的可能是荷叶. 在印度,它之所以被认为享有神圣的品质,同这种叶子所具有的源于超疏水性的"自洁"性质有关. 正是出于这一原因,在许多充满灰尘的城市里才种植了具有对生叶的银杏树(ginkos bilobas). 图 9.7 是用电子显微镜拍摄的荷叶照片,显示其明显的表面结构,表面可被分辨出具有两个等级的粗糙度.

亲水情况则完全不同. 在图 9.4 上可发现,对于那些最亲水的物质($\cos\theta$ 较大)的裂痕的前边,Wenzel 定律在小的 $\cos\theta$ 处同实验符合. 这可以用液滴前端的液膜在凸凹不平处能够前行解释,从那时起液滴不再是处于固体上,而是处于固体和液体上. 建立这

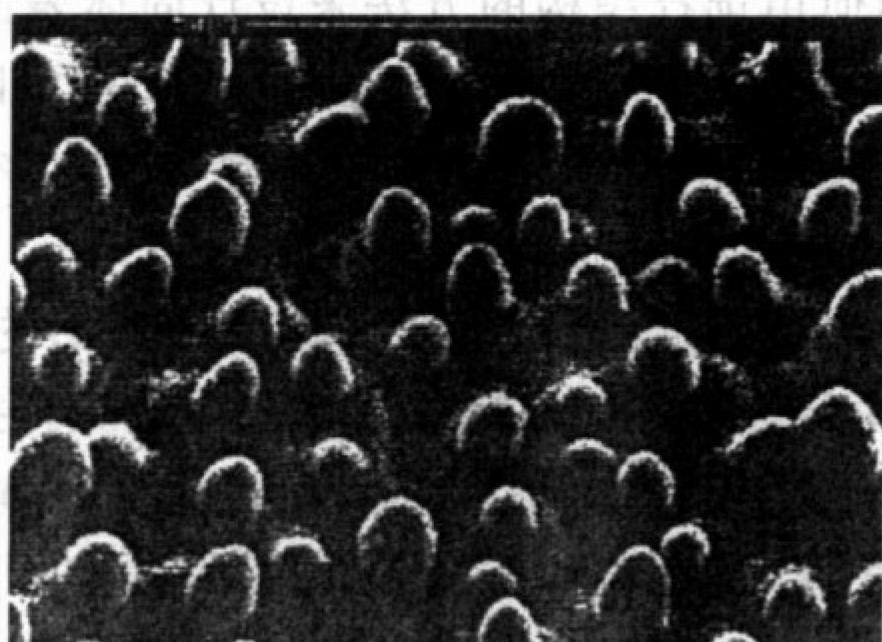


图 9.7 电子显微镜下的荷叶：线段标志为 50 μm (Wilhelm Barthlott 拍摄)

样的液膜前行的判据是具有启发意义的.

把粗糙表面同液池相接触(图 9.8)，考虑到浸润液体一直前行到 z，再前进 $\mathrm{d}z$. 在前进 $\mathrm{d}z$ 时被浸润的表面的单位膜长等于 $r\mathrm{d}z$，但是如果液体是部分浸润的，此前进将使固体被淹没的表面积为 $\phi_s\mathrm{d}z$(ϕ_s 是被淹没表面的比例)，相应的能量改变可写成

$$\mathrm{d}E = (r-\phi_s)(\gamma_{SL}-\gamma_{SV})\mathrm{d}z + (1-\phi_s)\gamma_{LV}\mathrm{d}z. \tag{9.3}$$

人们看到，如果杨氏角的余弦满足不等式

$$\cos\theta > \frac{1-\phi_s}{r-\phi_s}, \tag{9.4}$$

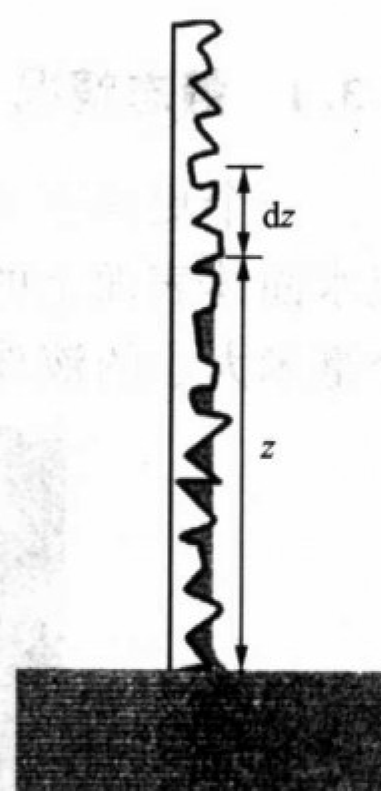


图 9.8 粗糙表面同能浸渍其织构的液体交界

那么这一前进量在能量上必是有利的($\mathrm{d}E<0$). 此不等式确定了一个临界角度 θ_c，对于 $\theta<\theta_c$，液膜将浸渍表面织构中. θ_c 总是在 0°～90°之间，也就是说，得到的判据处在经典浸渍($\theta_c=90°$)和完全浸润($\theta_c=0°$)之间. 液体浸渍表面织构的能力低于浸渍海绵的能力，这是因为浸渍表面织构必须扩展与空气的接触面，而这将以付出能量为代价(方程(9.3)中等号右边第二项). Wenzel 定律使

得我们了解如何用选择织构的方法来设计固体表面以便控制液体. 例如,如果设想由一些小球组成表面,人们就可以通过调整这些小球的高度来独立地调节 r 和 ϕ_s 这两个参数,以得到符合人们想要控制的液体行为的表面设计.

在图 9.4 中,渗透膜相应于亲水区($\cos\theta>0$)的区域. 可以证明,如果杨氏角足够小并满足判据式(9.4),液膜将扩展. 这样,液体界面将不再跟随固体的起伏变化,而且角 θ^* 的减小较 Wenzel 模型的预言值弱,因为实际上扩展的液膜是在固体表面上"滑行"的.

9.3　液珠与液球

9.3.1　静态情况

一个更具有戏剧性的、由织构化的固体表面产生的状态是超疏水固体表面上的液珠. 图 9.9 给出置于非常粗糙的蜂蜡上的一个毫米大小的液珠,接触角的测量值为 $\theta^*=174°$.

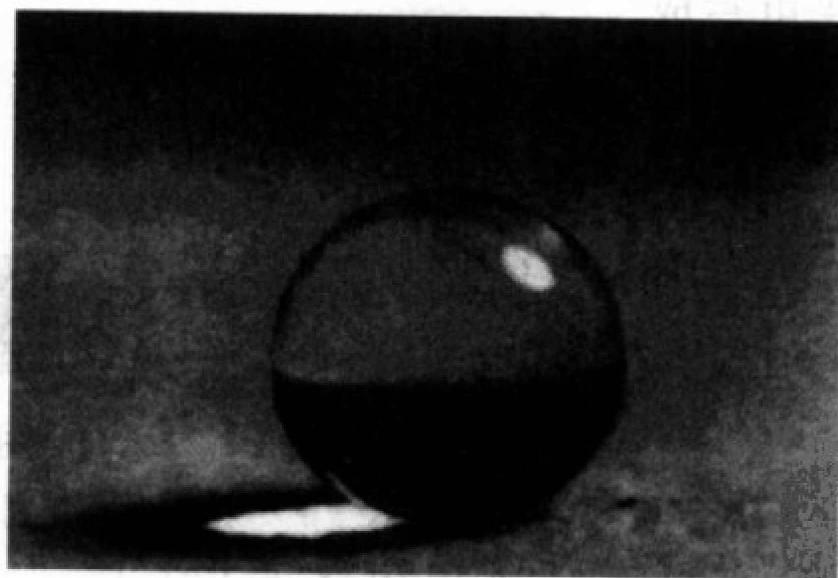


图 9.9　液珠(Tomohiro Onda 拍摄)

要想使接触角达到 180°,应该构造一个这样的液球: 先将疏水粉末和水混合在一起,得到一种水藏在里面而粉末留在表面的液状物,粉末因其疏水性不能进入里面. 再将此液状物移到某支持物体上,所形成的液球便具有与支持物表面成 180°角的性质(因

为疏水粉末消除了液体与支持物间的浸润).

最后介绍由火烤产生的第三类液珠.当人们把一液滴放在一块灼热(典型值为 300 ℃)的板上时,由于被一层蒸气薄膜支持着,小液滴呈球形(当然,小液滴在不断蒸发,但是因为有一层蒸气薄膜隔离,蒸发缓慢.对于毫米大小的液滴,蒸发的时间约为分钟的数量级).液滴的这种状态在很久之前已被 Leidenfrost(1756)确认,在 20 世纪初被命名为球形态,然而人们对其了解得却不够多,大量的问题仍然处于未解决的状态,如液滴下面蒸气膜的厚度和液滴的寿命等.

如果随后的目的是干燥固体,那么即使在理想情况下,固体和液体之间的接触问题仍然没有解决.事实上,半径为 R 的液滴因重心略微下降(在图 9.10 上用 δ 表示下降量)而得到一部分能量,这样一来,正如 Mahadevan 和 Paomeau(1999)指出的,它不是完全的球形.

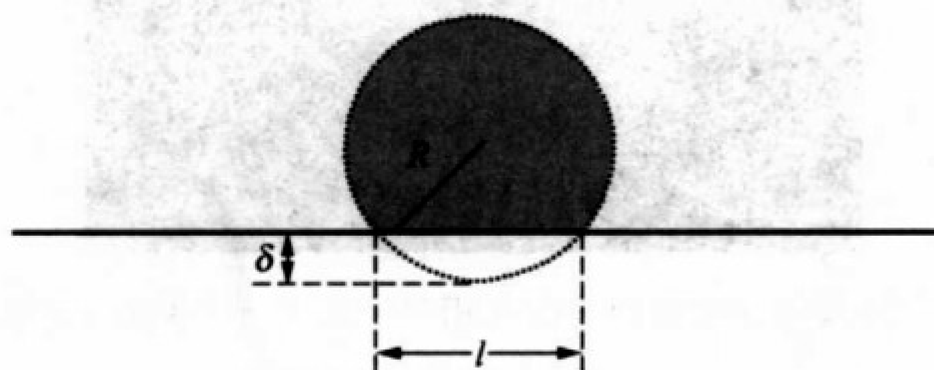


图 9.10 浸润为零的液滴与其支持物间的重力接触

在弱形变 δ 的极限情况($\delta \ll R$)下,接触尺寸 l 与重心下降量 δ 的几何关系为

$$l^2 \sim 2R\delta. \tag{9.5}$$

受压的液滴的能量包含两项,即负的重力项和正的表面张力项,表面相对于球形时略微增大些.表面增大主要是由下面的事实所引起的,即液滴顶部一带的球冠体积(图 9.10)对应的半径略有增大.这一顶部体积增量的数量级为 $l^2\delta$,因而产生了半径的增量 $\Delta R \approx l^2\delta/R^2$ 以及表面的增量 $\Delta RR \approx \delta^2$(利用方程(9.5)).液滴受压

导致的能量改变 ΔE 在量纲上等于

$$\Delta E \sim -\rho g R^3 \delta + \gamma \delta^2. \tag{9.6}$$

极小化 ΔE 将给出 δ 和 l 的平衡值,即

$$\delta \sim R^3 \kappa^2, \quad l \sim R^2 \kappa, \tag{9.7}$$

这里 κ^{-1}表示毛细长度. 方程(9.7)在液滴是准球形时($R<\kappa^{-1}$)才成立,比它大的液滴被重力压扁成液垫形. 对于毫米大小的液滴($R=0.5\,\mathrm{mm}$),l 的数量级为 $100\,\mu\mathrm{m}$,而 δ 为 $20\,\mu\mathrm{m}$.

9.3.2 液滴的滚落

方程(9.7)表明,对于小液滴,零浸润时的接触远比部分浸润时消失得快,部分浸润时接触长度 l 与 R 是线性关系①. 从动力学的观点看,液珠或液球由于同支持体接触得太少,其行为极不同于寻常的液滴.

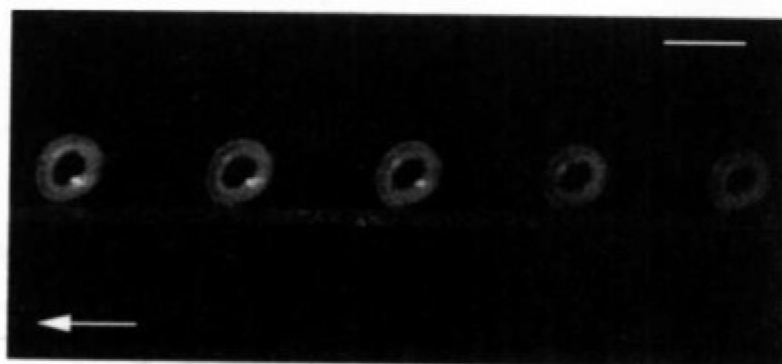


图 9.11 零浸润的甘油液滴滚落在相对于水平方向倾斜 35°角的平板上

(Pascale Aussillous 拍摄)

图中箭头表示运动方向,标尺长为 1 cm.

例如在滚落的情况下,液滴所达到的速度特别高(数量级为 m/s,即自由下落的液滴末速度的数量级),这将使液滴形状发生我们从图 9.11 中所看到的奇妙的变化. 图 9.11 给出了用快速照相机连续拍摄液球在斜坡上滚落的照片(在拍摄开始时将其倾斜至与斜面相同的角度). 由于离心力的作用,滚落的液滴在加速过

① 请注意比较图 7.2 所显示的部分浸润时与图 9.10 所显示的零浸润时的小球形状. ——编者注

程中变形，先从球形变成盘形，然后变成圆环形. 图 9.11 上看到的正是一个液体的圆环形车轮!

用 a 和 b 分别表示圆环的小半径和大半径(为简单起见，令 $a \ll b$)，v 表示液滴速度，离心力与拉普拉斯压强(后者试图使液滴恢复球形状态)梯度之间的平衡导致量纲关系：

$$\frac{\rho v^2}{b} \sim \frac{\gamma}{ba}. \tag{9.8}$$

体积不变($R^3 \sim ba^2$)将导致圆环的尺寸为

$$b \sim R\left(\frac{\rho v^2 R}{\gamma}\right)^2. \tag{9.9}$$

此规律是瑞利最早以不太清晰的形式建议的，其目的是为了解释 Plateau 的实验. 该实验通过转动一个挂有油滴的细绳，发现油滴具有环形结构. Chandrasekhar 完成了瑞利公式的非常复杂的计算. 这位伟大的天文物理学家(黑洞的发现者①)那时曾因该问题所得出的竟然是类似土星环系统的一个“表面上看来”的亲戚而感到非常开心.

出现在方程(9.9)中的量纲一量称做韦伯(Weber)数，记为 We：

$$We = \frac{\rho v^2 R}{\gamma}, \tag{9.10}$$

---

① 确切说，根据 Chanderasekhar 的理论可预言黑洞的存在. S. Chadrasekhar (1910—1995)，印度籍天文物理学家，1937—1995 年在美国芝加哥大学工作，1983 年获诺贝尔物理学奖. 他于 1930—1936 年在英国剑桥大学学习、工作期间，根据相对论兼并电子气物态方程提出了白矮星演化理论，特别是给出了有名的 Chandresekhar 极限——白矮星质量不会大于太阳质量的 1.44 倍. 根据 Chadrasekhar 理论，不难得出质量大于太阳质量 2～3 倍以上的恒星会最终演变为黑洞. 为此，他受到当时天文学界权威 Eddinton 的攻击与压制而不得不离开剑桥，赴美国芝加哥大学继续从事天体物理研究. 其实，拉普拉斯早在 1796 年就曾根据牛顿的引力理论预言过一种类似黑洞的天体. 现在科学界公认的根据广义相对论预言黑洞的科学家是奥本海默(Oppenheimer)与 Volkoff. 到现在为止，除了发现可能的黑洞候选者之外，科学界还没有正式宣布过发现黑洞. 此处提到的结果是 Chadrasekhar 在 1956 年研究转动液滴稳定性时得出的 (Chadrasekhar S. Proc. Roy. Soc. A (London), 1965, 286: 1). ——编者注

此数表示惯性力与毛细力之间的竞争. 如果 $We>1$,将会产生一个形变,这正是方程(9.9)给出的,即如果 $We>1$,则 $b>R$.

9.3.3 液滴的弹跳

关于液体球,令人开心的另外一个性质是它们在碰撞中的行为(这一性质已于 1999—2000 年被 Denis Richard 解释清楚了). 图 9.12 绘出了一水滴从 1 cm 的高处自由落到一个略微倾斜(约 1°)的底座上的轨迹(倾斜的目的是使这一轨迹展开).

人们看到水滴在表面上弹跳,这一性质是非浸润的直接结果. 液滴一碰到固体便发生形变,并同表面保持数量级为 180°的接触角. 液滴因此将动能储存为表面能,从而将黏性引起的能量损失极小化. 黏性通常是造成碰撞时液滴减速和反弹被阻尼的原因.

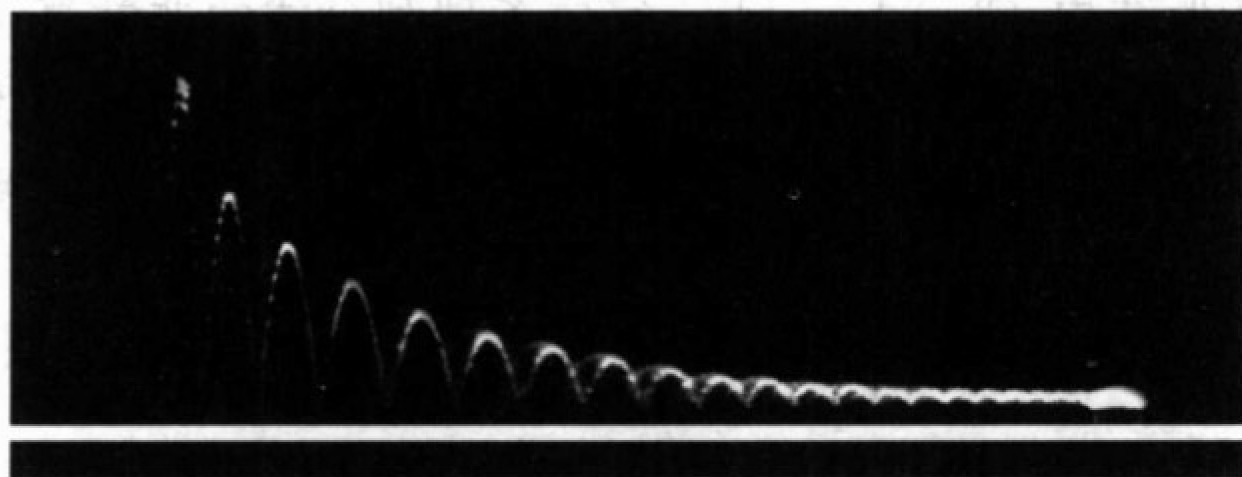


图 9.12 一个毫米大小的水滴落到略微倾斜的超疏水底座上的轨迹(Denis Richard 拍摄)

碰撞相当明显是近似弹性的(恢复系数的数量级为 0.9). 一个很自然的问题(已经被赫兹(Hertz)解决了的传统的固体弹性的问题[①])是碰撞时间. 因为系统是毛细-惯性系统,故期望在只保留这两项的情况下写出动力学方程. 此方程按量纲关系可写成

$$\rho\frac{R}{\tau^2}\sim\frac{\gamma}{R^2}, \tag{9.11}$$

① 赫兹(1857—1894),德国物理学家,因实验证实麦克斯韦(Maxwell)关于电磁波的预言而闻名于世. 赫兹从理论上证明两个等同固体球弹性碰撞的碰撞时间 $\tau\sim(M^2/v)^{1/5}$,其中 M 为球的质量,v 为碰撞前两球的相对速度. ——编者注

因此碰撞时间 τ 具有如下形式：

$$\tau \sim \left(\frac{\rho R^3}{\gamma}\right)^{1/2}. \tag{9.12}$$

它独立于碰撞速度.对于一个毫米大小的液滴，碰撞时间数量级为几毫秒.物理学家瑞利、兰姆(Lamb)和 Chandrasekhar 都计算过空气中液滴的球谐振动周期，得到了与(9.12)式同样的表达式.这是很自然的，因为弹跳使液滴作强迫振动.

参考文献

[1] Wenzel R N. Ind. Eng. Chem. 28, 988 (1936); J. Phys. Colloid Chem, 1949, 53: 1466

[2] Cassie A B D, Baxter S. Trans. Farady Soc, 1944, 40: 546

[3] Chandrasekhar S. Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. Clarendon Press, 1961

[4] Johnson R E, Dettre R H. In: Contact Angle, Wettability and Adhesion, Advances in Chemistry Series 43, Washington, 1964. 112

[5] Shibuichi S, Onda T, Satoh N, Tsujii. J. Phys. Chem, 1996, 100: 19512

[6] Onda T, Shibuichi S, Satoh N, Tsujii. Langmuir, 1996, 12: 2125

[7] Neinhuis C, Barthlott W. Annals of Botany, 1997, 79: 667

[8] Mahadevan L, Pomeau Y. Phys. Fluids, 1999, 11: 2449

[9] Richard D, Quéré D. Europhys. Lett, 2000, 50: 769

[10] Aussillous P, Quéré D. Nature, 2001, 411: 924

[11] Bico J, Thiele U, Quéré D. Colloids and Surfaces A, 2002, 206: 41

第10章 界面的流体动力学

如果不算9.3节讨论的零浸润液滴的“古怪”动力学，直到现在我们仅仅讨论了毛细现象的静力学.本章的内容将涉及许多动力学问题(如毛细提升、液滴铺展和三相线的动力学等)，它们与前几章讨论过的一些问题有联系.我们也将介绍受迫浸润(流体残留物理)这一工业上非常重要的问题.与前几章略有不同，本章讨论将围绕主导所研究现象的标度律进行.对于描述现象特别是实际发生的复杂现象，确定标度律总是必要的，而且通常也是充分的.确定标度律包括检验描述现象所需的参数以及研究变量作为这些参数的函数的行为，这些正是实际中需要回答的问题.

10.1 概　　论

很多关于毛细现象的问题都涉及液体薄膜在固体上的运动.此种运动以液体在固体上的黏性阻力所控制的缓慢动力学为特征，解决这些问题的自然框架是润滑近似.首先我们研究一个常见的实例，回顾重力作用下在静止固体上流动着的液体薄膜(图10.1)的一些主要结果.

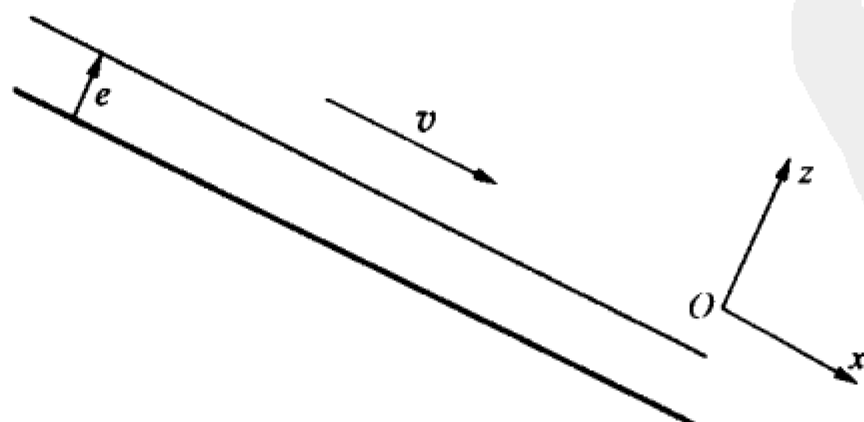


图10.1 正在流动的液体薄膜

在这种流动中，液体的速度 v 主要指向 x 方向，这样便将矢量形式的纳维-斯托克斯(Navier-Stokes)方程变成沿流动速度方向的标量方程. 此外，固-液界面上的无滑动条件说明存在垂直于流动方向的速度梯度. 在纳维-斯托克斯方程中，黏性力由 $\eta\partial^2 v/\partial z^2$ 确定. 这一条件决定了靠近器壁部分的液体集团必然以缓慢的速度流动，这样就可忽略纳维-斯托克斯方程中的惯性项，于是液膜的动力学方程可简单地写为

$$f+\eta\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}=0, \tag{10.1}$$

式中 f 为单位体积流体所受的外力. 根据液体流动究竟是由重力方向还是由流动方向上的压强梯度来决定，我们可将方程(10.1)中的外力项 f 相应地写成 $f=\rho g$ 或 $f=-\partial p/\partial x$.

解决此问题有两种可行的方案：

(1) 我们可以直接求解方程(10.1)，这要求对变量 z 进行两次积分. 因为主动力不依赖于 z，故两次积分得到的速度 $v(z)$ 具有抛物线形剖面，称为泊肃叶(poiseuille)剖面. 为了解出此剖面，需要给方程加上两个限制条件：第一个条件是在固体壁上无滑动(在 $z=0$ 处 $v=0$)；第二个条件依赖于上界面的性质. 如果是图 10.1 所示的液-气界面，它不受黏性的约束. 实际上，除了自由表面，任何表面都会受到黏性的约束(由于空气的黏性比水的黏性弱 100 倍，我们可以把与空气接触的液体表面当做自由表面处理). 因此，第二个条件可写成：在 $z=e$ 处 $\partial v/\partial z=0$. 有了这两个条件，就可导出如图 10.2 所示的液体任一处的速度剖面.

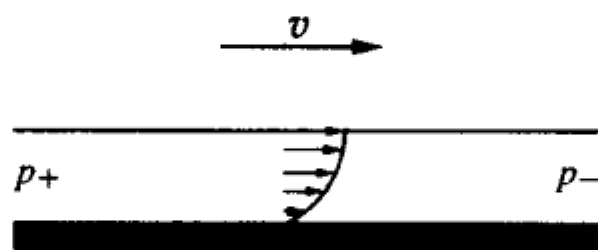


图 10.2 上下游压强差 p_+-p_- 引起的流动薄膜中的速度剖面①

① 注意图 10.2 所描绘的流动是由上下游的压强差控制的，与图 10.1 所示的由重力支配情况不同. 读者可将主动力 f 表示为重力，采用同样的边条件，求出重力支配情况下的速度剖面. ——编者注

(2) 我们可以直接根据标度律表示计算结果(这正是本章将要采取的方案). 由于速度 v 在距离 e 内有重大改变,黏性项的数量级写为 $\eta v/e^2$(v 是流体的平均速度),于是方程(10.1) 变成

$$v \sim \frac{e^2}{\eta} f. \tag{10.2}$$

薄膜单位长度的液体流量 $Q=ev$,因此得到如下规律:

$$Q \sim \frac{e^3}{\eta} f. \tag{10.3}$$

这些方程非常简单,速度和流量均正比于主动力. 流体动力学中的这种类似于电学中欧姆(Ohm)定律的规律叫做泊肃叶定律(或多孔介质中的 Darcy 定律). 流体动力学传输系数反比于黏性系数 η(在力给定情况下,黏性系数越大流量越小),但却更依赖于液膜的厚度,2 倍的膜厚导致 8 倍的流量. 在表面流体动力学的大部分问题中都存在这种物理量对膜厚的敏感性.

10.2 自发现象

10.2.1 毛细提升

毛细提升之所以成为一个典型问题,其原因在于毛细现象的美妙性质. 它不仅涉及第 8 章的静力学,还涉及动力学.

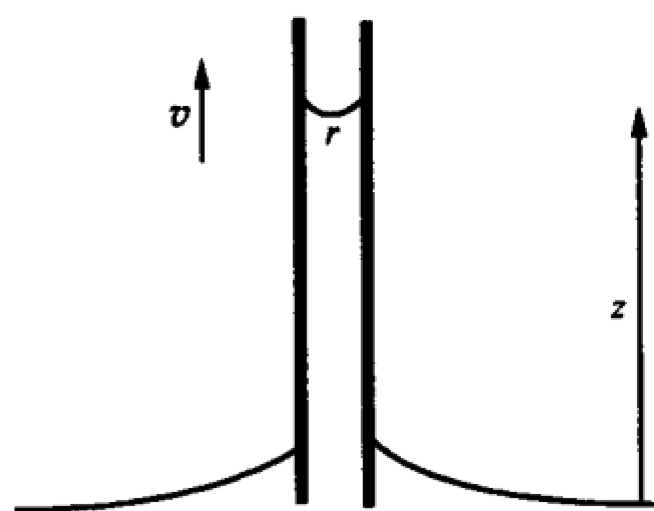


图 10.3　毛细提升的动力学

考虑一根半径为 r 的毛细管,置于盛有浸润液体的容器中与液体接触,如图 10.3 所示. 方程(10.2) 给出了弯月面的速度与液流约束程度(此处为 r,即管的半径)和主动力的函数关系. 如果我们集中考虑提升开始的那些时刻,液柱的重量可以忽略不计,主动力等于拉普拉斯压强的梯度. 弯月面的曲率半径

为 $r/\cos\theta$，由此得到

$$v \sim \frac{r^2}{\eta} \frac{\gamma\cos\theta}{rz}. \tag{10.4}$$

对此方程进行一次积分，就可得到液柱的动力学定律或 Washburn 定律(1921)：

$$z^2(t) \sim \frac{\gamma\cos\theta}{\eta} rt. \tag{10.5}$$

在方程(10.5)中，我们看到出现了液体的特征速度 v^*：

$$v^* = \gamma/\eta. \tag{10.6}$$

此速度是表面流体动力学问题所特有的，因为它是毛细主动力与黏性阻力的比值. 在存在毛细现象和黏性这两个相互竞争因素的所有流体动力学问题中，我们都能发现这个速度.

Washburn 定律描述了通常实验中惯用的浸渍量. 在这些实验里人们观察到，浸渍开始时比后来快得多($z \approx \sqrt{t}$)，观察一块布上的油痕或一块糖上的咖啡痕迹就可明了这点. 此定律在实际中非常重要，因为原则上可由浸渍实验推导出接触角(此角在多孔物质上很难测量). 这样的实验比它所显现的要精密得多，因为首先必须对实验进行定标，以便知道多孔物质的特征半径 r^*.

还要指出，这个定律只在提升初始的一段时间里成立. 液柱的重量应该取长时间后(即提升减慢时)的结果，这时候的提升高度渐近地趋于由式(8.14)给出的平衡值.

10.2.2 液滴的铺展

现在考虑放在固体上完全浸润区域的液滴(图 10.4). 铺展参数 $S>0$，这将导致该液滴在固体上完全铺展. 我们要问，液滴与固体间的交界半径 R 随时间变化的规律是什么？如果在玻璃表面上滴一滴硅油，用肉眼可观察到液滴运动所遵守的规律是强烈非线性的：开始时，液滴铺展得非常快(粗略估计，直到几毫米的直径时为止)，然后铺展速率非常明显地减慢.

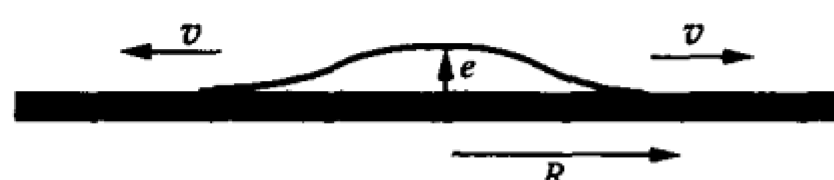


图 10.4 正在固体上铺展的浸润液滴

处理这类问题的自然出发点仍是泊肃叶方程(10.2),解决问题的关键是认定主动力.液体的表面张力决定了液滴中的拉普拉斯压强梯度(液滴前锋相对于中间区是减压区,因而吸入液体).对于一个弱弯曲表面,其曲率可视为液滴轮廓的二阶导数①,写成 e/R^2,因此压强的梯度可写成 $\gamma e/R^3$. 同样,重力也对液体传输起作用.由于重力驱动区的特征斜率为 e/R,故单位体积的重力在量纲上等于 $\rho g e/R$,两个力的比值可写成 $(\kappa R)^2$(κ^{-1}为方程(7.9)定义的毛细长度).主动力在铺展过程中将发生变化.

在初始阶段($R<\kappa^{-1}$),拉普拉斯压强的梯度起主要作用;当液滴尺度超过毛细长度($R>\kappa^{-1}$)后,重力起主要作用.这两个区域的特性分别为 de Gennes (1984)和 Huppert (1982)所确定.

在第一个区域里,液体的平均前行速度 v 可写成 $v^* e^3/R^3$,而特征厚度 e 和半径 R 同液滴的体积 Ω 有关,即有 $\Omega \sim eR^2$. 在速度的表达式中消去厚度,并写成 $v \sim \mathrm{d}R/\mathrm{d}t$,便得到了半径 $R(t)$ 的变化规律:

$$R(t) \sim (\Omega^3 v^* t)^{1/10}. \tag{10.7}$$

当半径 R 变成毛细长度 κ^{-1} 的数量级时,重力接替曲率梯度的角色支配液体的铺展.在方程(10.2)中引入重力 $\rho g e/R$,并利用体积守恒,可导出新的液滴前进规律:

$$R(t) \sim \left(\frac{\rho g}{\eta}\Omega^3 t\right)^{1/8}. \tag{10.8}$$

此二规律对于时间具有很强的非线性,随着时间逐渐向前推

① 平面曲线 $y=y(x)$ 的曲率 $k=(\mathrm{d}^2y/\mathrm{d}x^2)/(1+(\mathrm{d}y/\mathrm{d}x)^2)^{3/2}$. 对于弱弯曲曲线,$\mathrm{d}y/\mathrm{d}x \ll 1$,所以其曲率 $k \approx \mathrm{d}^2y/\mathrm{d}x^2$. ——编者注

移，尽管黏性力增加很快（正比于 $1/e^2$），液滴高度仍逐渐减小. 同时，运动的驱动力将要枯竭，因为此力不是正比于曲率梯度就是正比于液滴的平均斜率，此二项随时间都迅速减小. 于是，这两个效应正好解释了液流前进速度随时间迅速地减慢的事实. 对于宏观距离，铺展时间异乎寻常地长. 人们发现，为了使黏性同水差不多的 $1\,mm^3$ 的液滴铺展到 $R=10\,cm$，需要 10 000 年以上！但是，铺展到 1 cm 却只需要此时间的 $1/10^8$.

10.3 受迫现象

10.3.1 流体残留现象描述

为了把液体移放到固体上，几乎都要借助于运动，例如用刷子涂刷墙壁或纸张，在刷子后面便留下了它走过的液痕. 同样地，工业中实现液体残留操作（即通常所说的涂刷）也涉及固体与液体的相对运动. 为将感光乳胶涂在载体上（例如在感光乳胶池中拉动胶卷），其表面便粘上一层液体. 在任何情况下，重要的是要知道决定残留厚度的参数，这些参数通常都是需要控制的量.

考虑部分浸入液池中并准备拉出的一块固体板. 若液体是浸润的（$S>0$），那么池中液面连接固体的角度为零，这将导致接触线附近出现弯月面. 在第 8 章中我们讨论过弯月面的特征，特别是它的高度具有毛细长度的数量级 κ^{-1}（见方程(8.2)和(8.6)）.

图 10.5 绘出了缓慢拉出固体平板时所发生的现象. 静力学弯月面的顶端（用点线表示）被固体平板拉动的薄膜所扰动. 人们把静力学弯月面和带出的薄膜之间长度为 l（l 是未知的）的连接区称为动力学弯月面.

如果固体被缓慢地拉起，带出的膜很薄（事实上，如果忽略可能存在的微观浸润膜，没有牵引时此膜并不存在），这样一来，起主要作用的应该是以下界面：

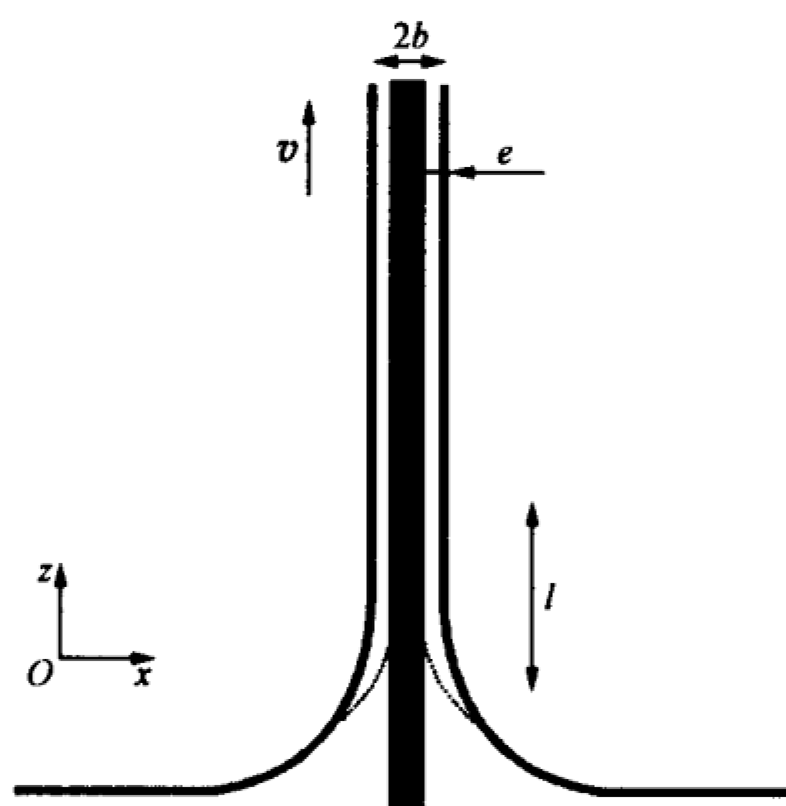


图 10.5　从浸润液池中提起的固体板及同该板一起拉出的液膜

(1) 固-液界面. 因为相应的限制条件产生了液体残留，由于黏性，固体附近的液体以固体的速度与固体一起运动.

(2) 液-气界面. 此界面由于液膜的牵动而变形，液体的表面张力与此相对抗. 当然，重力使液膜下流，也对抗牵动，但是我们将会看到，当毛细数较小时，它的作用相对于表面张力是可以忽略的.

黏性力与毛细力是两个相互对抗的作用. 对于单位长度而言，比较此二力的数称为毛细数，记为 C_a：

$$C_a = \eta v/\gamma. \tag{10.9}$$

毛细数 C_a 是量纲一量，而膜的厚度 e 则不同，需要用一个长度标度它. 与产生薄膜的弯月面相关的自然长度是毛细长度，因此可将厚度写成 $e=\kappa^{-1}f(C_a)$. 推导计算函数 f 的理论应归功于朗道(Landau)、Levich 和 Derjaguin(1942—1943)，文献中习惯将他们三人简称为 LLD. 下面将介绍 LLD 理论的简化形式的计算(标度律).

(1) LLD 定律

在稳定区域，可使用润滑近似描述弯月面动力学. 黏性力被毛细压强平衡，此弯月面的曲率经过了从静力学时的有限值到膜被

牵动时的零值的变化. 如果静力学膜受流动的扰动很小(称为LLD假设),实际上是静力学与动力学弯月面连接处的曲率导致静力学弯月面上升. 此曲率的数量级为 κ,即毛细长度的倒数(见方程(8.2)),因此,同此曲率相关的拉普拉斯压强梯度等于 $\gamma\kappa/l$. 泊肃叶定律可写成

$$v \sim \frac{e^2}{\eta}\frac{\gamma\kappa}{l}. \tag{10.10}$$

此方程包含两个未知量 e 和 l,因此需引入一附加条件. LLD给出的第二个方程描述了静力学弯月面与动力学弯月面的连接,此连接体现在压强上(静力学与动力学弯月面的共存使它们边界上的压强相等),因此也体现在两个曲率上. 我们曾经强调过,静力学弯月面顶部的曲率数量级为 κ. 动力学弯月面几乎是平的(和平面液膜相连接),因而其曲率同它的轮廓 $e(z)$ 的二阶导数相同,并可以量纲形式写成 e/l^2. 上述二曲率符号相同(相对于大气压强,动力学和静力学弯月面区域都处于低压强区),它们的相等最终导致

$$e/l^2 \sim \kappa. \tag{10.11}$$

此结果证明动力学弯月面的伸展尺度 l 是该问题中另外两个特征长度,即厚度 e 和毛细长度 κ^{-1} 的几何平均:

$$l \sim \sqrt{e\kappa^{-1}}. \tag{10.12}$$

利用方程(10.12),可把方程(10.10)中的 l 消去,由此得到了LLD定律或残留定律:

$$e \sim \kappa^{-1}C_a^{2/3}, \tag{10.13}$$

并从式(10.12)推出动力学弯月面长度

$$l \sim \kappa^{-1}C_a^{1/3}. \tag{10.14}$$

最后应检验LLD假设,即动力学弯月面只不过是静力学弯月面的一个小的扰动($l \ll \kappa^{-1}$),由此得到LLD方程成立的条件:

$$C_a \ll 1. \tag{10.15}$$

因此,LLD模型描述了毛细数很小时液体的残留. 例如当人们喝水时,杯子变空的速度约为cm/s的数量级,相应的毛细数 $C_a = 10^{-4}$,利用LLD定律可计算残留液膜的厚度 $e \approx 6\,\mu\text{m}$. 又如如果

人们快速地退出浴池，v 的数量级为 m/s，水膜的厚度 $e\approx 150\,\mu\mathrm{m}$. 成年人身体表面(平均值为 $1.7\,\mathrm{m}^2$)所携带的水量约为 250 g！

当毛细数接近1时，动力学弯月面扩展部分的厚度趋近于毛细长度. Derjaguin 证明了重力在此时变成限制所牵动液膜厚度的力. 实际上在此之前，相对于表面张力的作用，我们忽略了重力的作用，而这一近似条件写成量纲形式为 $\rho g \ll \gamma\kappa/l$(重力相对于拉普拉斯压强的梯度是可以忽略的)，于是我们再一次得到条件 $l\ll\kappa^{-1}$ ((10.15)式). 因此当 $C_a>1$ 时，一个黏性-重力区将出现在 LLD 黏性-毛细区后面. 泊肃叶方程(10.2)中的力成为重力 ρg，于是可推得

$$e \sim \kappa^{-1} C_a^{1/2}. \tag{10.16}$$

此结果在 $C_a=1$ 时同 LLD 定律(方程(10.13))衔接得很好，残留的厚度有毛细长度的大小. 建立定律(10.16)还有一个更直接的论证：由于重力区继毛细区之后出现，Derjaguin 建议寻找 $\kappa^{-1}C_a^n$ 形式的残留规律(此处引入 n 的目的是使这一表达式与 γ 无关)，结果他发现必须满足 $n=1/2$.

(2) Betherton 定律

LLD 定律还有一种重要的变形形式，它涉及毛细管的几何形状. 被倒空的管子底部仍然残留着一些液体，这一事实与石油回收问题有关：当人们清除含油多孔岩石上的石油时，发现操作之后还有40%的石油残存在石块上. 这个关于排出液滴后管中液体残留量的问题(图10.6)是20世纪60年代由 Bretherton 和泰勒(G. I. Taylor)[①]提出的，而且他们也解决了大部分疑问.

---

① G. I. 泰勒(1886—1975)，英国物理学家，20世纪最伟大的流体物理学家之一. 他不仅在流体稳定性、转动流体、激波物理和湍流的统计理论等多方面作出过奠基性贡献，而且是提出固体位错理论的先驱. 与瑞利爵士一样，他是一位真正意义上的终身从事科学研究的科学家. 这里提到的处理工业液体残留的工作便是他75岁时的研究结果. 他集实验技巧与理论才能于一身，始终在纯粹科学与工程技术中的关键问题中选取自己的研究题目. 1950年，他根据 J. E. Mack 用高速照相机拍摄的核爆炸火球照片(当时在美国已解密)，用量纲分析方法准确地计算出美国1945年核武器试验爆炸当量，并在英国皇家学会会刊上公开发表，引起美国政府一片恐慌，一时传为美谈，广为人知. ——编者注

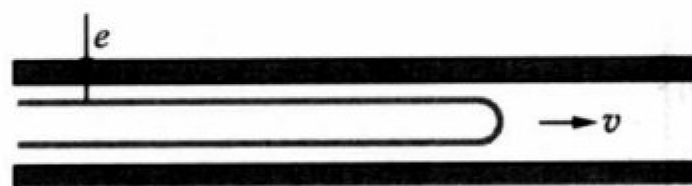


图 10.6 一支充满液体的细管倒空后，一些液体仍残留在管壁上

与 LLD 定律相比，Betherton 定律主要改变涉及的是问题的静力学. 对于一根半径 r 小于毛细长度(实际上小于毫米数量级)的细管，静力学弯月面的半径为 r，其曲率是常数(等于 $-2/r$). 如果其上的液膜很薄($e \ll r$)，膜的曲率等于 $-1/r$，于是存在于动力学弯月面(弯月面与薄膜的中间区域)上拉普拉斯压强的梯度被黏性力所平衡. 这样，涉及的正好是与固体板同样的问题，唯一的差别来源于尺度的改变(自然的尺度标准不再是毛细长度，而应是管子半径)，由此可推出 Bretherton 定律：

$$e \sim rC_a^{2/3}. \tag{10.17}$$

应该强调，当厚度 e 相对于半径 r 再也不可忽略时，用 $r-e$ 重正化 r 是合适的，由此推出一个大毛细数下厚度的收敛规律：$e \sim (r-e)C_a^{2/3}$. 泰勒用实验证明了当 C_a 很大时 e 在 $0.4r$ 附近饱和.

10.3.2 运动的接触线

另一大类受迫毛细现象是运动的接触线上的毛细现象. 现在我们假设不是把固体从液池中拉出来而是把它推入液池中. 如果液体是完全浸润的，人们将发现在推入过程中液-固接触线处有一动力学角，而且它是接触线速度的函数. 在 1975 年的一个著名实验中，Hoffman 证明了在这个角度与速度之间存在一个令人惊奇的简单关系. 图 10.7 用对数坐标给出了他的结果.

人们发现接触角以毛细数的 1/3 次方的方式增加(速度为零时，角度为 0°，液体是浸润的). de Gennes 的证明(1986)可使我们简捷地弄清楚这一规律，但是要达到全面理解，仍有一个流体力学

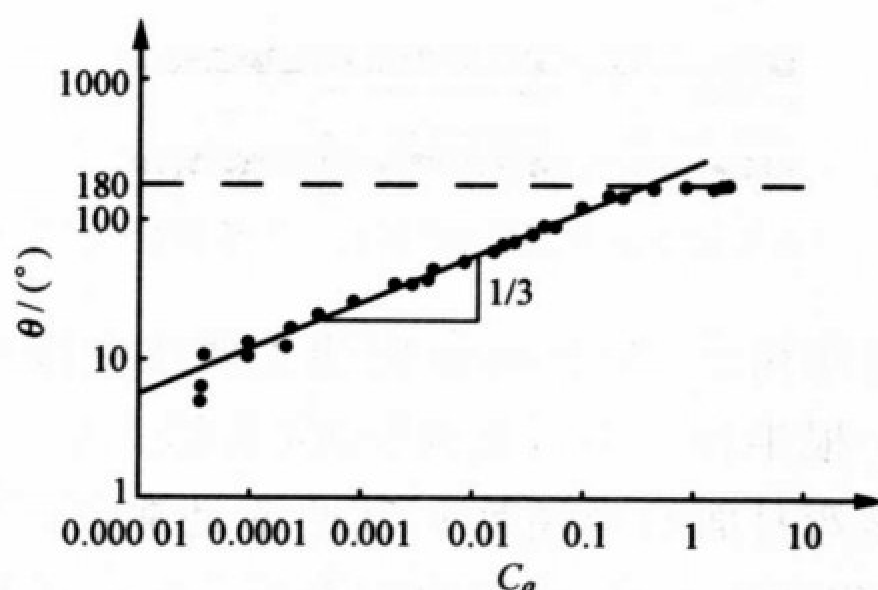


图 10.7　固体进入浸润液体的容器中的接触角
此角表示为毛细数的函数，该函数由方程(10.9)定义.

问题尚待解决.

图 10.8 是固体进入浸润液体容器的示意图. 作用于接触线上的单位线长度(沿垂直纸面方向)的毛细力可写成

$$F(\theta)=\gamma_{\mathrm{SV}}-\gamma_{\mathrm{SL}}-\gamma\cos\theta. \tag{10.18}$$

对于小角度($\theta\ll 1°$)，利用杨氏关系，此力变成

$$F(\theta)\sim-\gamma\theta^2/2, \tag{10.19}$$

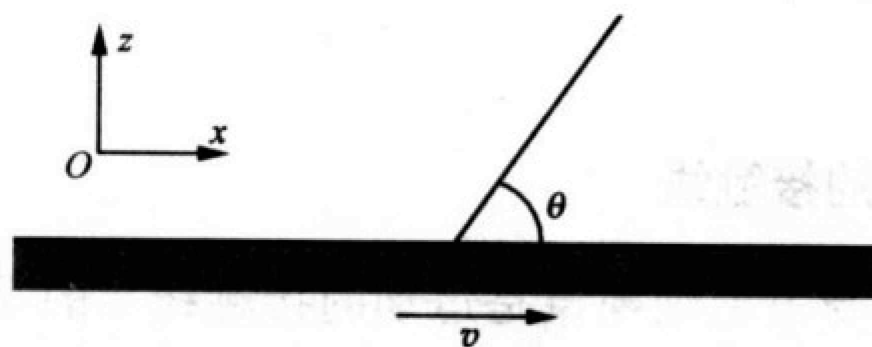


图 10.8　固体正在进入浸润液体容器中时接触线附近所发生现象的示意图

F 被接触线附近的黏性力所平衡. 在液体的尖劈部分，其轮廓线的斜率($\tan\theta\approx\theta$)为常数. 从固定在固体表面的坐标系上看，尖劈部分以速度场 $v(z)$ 前行，此速度场在固体表面上满足 $v(0)=0$，在液体表面达到 $1.5v$(如图 10.2 所示)，液体表面上的速度大于接触线运动的速度 v. 这已为 E. Dussan 的实验所证明. 在液膜表面的最高点滴上一小滴带色液体，即可观察到此液滴先运动到接触线

上，之后又移动到固体上，液体整体的运动如同坦克履带的运动，上部分比下部分前行得更快.

在液体的尖劈部分，在垂直于运动方向上存在一数量级为 $v/\theta x$ 的速度梯度，因此单位接触线长度所受的黏性力可写成

$$F \sim \int_{\text{尖劈部分}} \frac{\eta v}{\theta x} \mathrm{d}x. \tag{10.20}$$

由于被积函数存在发散点，我们必须在方程(10.20)上多费点笔墨. 处理这一积分的最简单的办法是用自然尺度把它分成两部分：一部分使用分子尺度 a，另一部分使用尖劈部分的宏观尺度(毛细长度)，这样便可得到

$$F \sim \frac{\eta v}{\theta} \ln(\cdot). \tag{10.21}$$

式中的 $\ln(\cdot)$是一个对宗量依赖很小的对数，可以将它当做常数处理. 实际上，$\ln(\cdot)=\ln(\kappa^{-1}/a)\approx 15$. 最后，由毛细力((10.19)式)和黏性力的平衡得出 Hoffman 定律：

$$\theta^3 \sim \eta v/\gamma. \tag{10.22}$$

这里所建立的是关于小动力角的定律，然而此定律却以一种令人惊奇的方式被实验所证实，而且直到角度非常大(约 150°!)时还成立. 当然，这个大角度区域直到今天还很不清楚，尽管这在工业上非常重要. 这就是我们刚才提到的那个尚未解决的流体力学问题. 在固体以较大的速度被推入液池的情况下，角度接近 180°，这可解释为因受到正在进入液池中的固体牵动而出现了空气薄膜的缘故. 这种人们非常熟悉的现象(人们知道，在石块投入水中后一些气泡会冒出来)是大多数残留液体操作的实际极限. 人们若想用池液把固体遮住，总是先把固体推入液池中再从池中拖出来，推入液池的最大的速度应是保证不牵动出气泡的速度.

参考文献

[1] Washburn E W. Phys. Rev., 1921, 17: 273

[2] Landau L, Levich V G. Acta Physicochim. USSR, 1942, 17: 42

[3] Derjaguin B V, Levich V G. Acta Physicochim. USSR, 1943, 20: 349
[4] Taylor G I. J. Fluid Mech., 1961, 10: 161
[5] Bretherton F P. J. Fluid Mech., 1961, 10: 166
[6] Derjaguin B V, Levi S M. Film Coating Theory. London: The Focal Press, 1964
[7] Hoffmann R. J. Colloid Interface Sci., 1975, 50: 228
[8] Ngan C G, Dussan E. J. Fluid Mech., 1982, 118: 27
[9] Huppert H E. J. Fluid Mech., 1982, 121: 43
[10] de Gennes P G. C. R. Acad. Sci. Paris, 1986, 264: 463
[11] de Gennes P G. Colloid and Polymer Sci., 1986, 264: 463
[12] Quéré D. Ann. Rev. Fluid Mech., 1999, 31: 347

第 11 章　界面的不稳定性

作为前一章的补充，我们想介绍用某些方法制备的几种不稳定界面演变为另外一种状态的情况. 本章中，我们将依次考虑去浸润的实例、悬挂液膜的瑞利-泰勒不稳定性和圆柱形液膜的情况(Plateau-Rayleigh 不稳定性).

11.1　去　浸　润

11.1.1　实例

在部分浸润情况下，处于固体表面上的液体的平衡态形状有两种：或者是小尺度下的液滴；或者是液体量大(体积大于 κ^{-3})时的液垫. 我们曾经描述过液垫的平衡厚度 e_0 等于毛细长度 κ^{-1}乘以一个静力学接触角 θ_0 的函数(方程(7.8))，然而外界扰动迫使液体以小于 e_0 的厚度覆盖固体的情况也会发生. 当板刷迅速刷过非浸润表面时，往往会留下一层比 e_0 更薄的膜，汽车挡风玻璃上的雨刷也可产生类似的情况. 变薄的液垫是不稳定的，而且它将去浸润，也就是说，或者通过它的边缘，或者通过其成核以及干区坑洞的增大，使液垫缩小，一直达到厚度 e_0 时为止.

人们利用去浸润来实现快速干燥表面和避免灰尘残留(例如浴盆罩或洗浴间的干燥与保洁). 餐具清洗干燥器的干燥作用是利用水的自发去浸润实现的，这远比利用蒸发快得多. 另一种形式的去浸润是夹在轮胎与浸湿马路间的水膜的干燥. 此时去浸润不仅是深受欢迎的，而且为了防止因道路潮湿引起车轮侧滑，人们期望尽可能快地去浸润. 相反地，也可列举一些力求避免去浸润的情

况，例如当覆盖不为液体浸润的固体时，人们希望在液膜收缩之前烘干液膜. 另一个例子是用杀虫剂处理植物的情况. 在第9章中，我们曾强调过许多植物具有疏水性. 如果在制备杀虫剂时不加入特殊活性剂的话，杀虫剂落到叶片上所形成的液膜就有收缩的危险. 眼泪中所含蛋白质的比例不正常会使角膜变得过分疏水而成为对泪膜(lachrymal film)去浸润的，这就是干眼综合症(dry eye syndrome). 正是此病症激发了20世纪80年代关于去浸润问题的最初的研究工作.

11.1.2　去浸润速度

图11.1上绘出了通过扩大干区的方式正在去浸润的液膜，下面我们来计算去浸润的速度. 值得注意的一点是干区周围有一个环状隆起，它积聚了膜中的液体(雨天里，被雨刷铺展的膜在去浸润时，在挡风玻璃上很容易看到这种环状隆起).



图11.1　去浸润，干区的坑以速度 v 增大

我们首先必须确立什么是牵引环状隆起的主动力. 一般来讲，厚度为 e 的液膜的能量可写成

$$E \approx -SA + \rho g A e^2/2, \tag{11.1}$$

式中 A 是被膜浸湿的表面的面积，此能量的极小值在 e_0 处(方程(7.8)). 厚度减为 e 的膜与平衡膜之间的能量差

$$\Delta E \approx \rho g A (e_0^2 - e^2)/2 \tag{11.2}$$

可理解为牵引环状隆起的力所做的功. 单位线长度上的力等于

$$F \approx \rho g (e_0^2 - e^2)/2. \tag{11.3}$$

对于极薄的膜($e \ll e_0$)，在小角度的极限情况($\theta_0 \ll 1$)下，利用 e_0 的公式(7.8)有

$$F \approx \gamma\theta_0^2/2. \tag{11.4}$$

环状隆起的轮廓是圆形的(里面的压强为常数),此轮廓以相同的动力学角度 θ 与干器壁和膜相连接.余下的是计算反抗环状隆起运动的黏性力,其实不必计算就可知道此力正比于速度.黏性力与毛细力的平衡导致干区以常速度扩展.(同样,在挡风玻璃上很容易发现这一规律.)

具体计算的细节处理会稍微复杂一些.我们假设黏性的消耗主要发生在尖劈部分.在干的尖劈部分(同固体相接触,即环状隆起退出的区域),存在一个未被抵消的杨氏力,此力与动力学角度不同于静力学角度的事实相关,这是按方程(10.18)所作的推理.对于单位线长度,此力在小角度时可写成

$$F \approx \gamma(\theta_0^2 - \theta^2)/2, \tag{11.5}$$

它被根据方程(10.20)和(10.21)所计算出的尖劈部分的黏性力所平衡.人们因此发现 v 与 θ 之间的一个关系:

$$\frac{\eta v}{\theta}\ln(\cdot) \sim \gamma(\theta_0^2 - \theta^2). \tag{11.6}$$

在与膜相连的另一尖劈部分可以作同样的计算,主要的差别在于平衡角度不是 θ_0 而是零(液体在其自身上铺展).于是,人们发现第二个关系:

$$\frac{\eta v}{\theta}\ln(\cdot) \sim \gamma\theta^2. \tag{11.7}$$

可以考虑一个更小的细节(这里我们不作具体计算,并忽略此细节),即方程(11.6)和(11.7)中的两个对数函数实际上存在着差别(因为一个是膜退出干区,另一个是膜进入到湿区).

从方程(11.6)和(11.7)可得出动力学角只是静力学角的函数,即 $\theta = \theta_0/\sqrt{2}$,而将这一值代入这两个方程之一时,得到去浸润的速度

$$v \sim v^* \theta_0^3. \tag{11.8}$$

由此我们要特别注意,去浸润速度对静力学接触角的值非常敏感.

此外，这一规律有一个很好理解的性质，即当液体变为浸润液体($\theta_0=0°$)时，去浸润速度等于零.

11.1.3 缓流液滴

1994—1995年，牛津大学的C. Bain和巴黎法兰西学院的T. Ondarçuhu分别调整好一个非常有趣的系统，实现了所谓的自去浸润. 原理如下：在衬底(例如玻璃)上放一滴浸润溶剂的液滴，液滴中含有特殊的分子，它们具有在衬底上相互连接而且使衬底变成非浸润的性质. 溶剂可以是辛烷，而液滴中的氟化三氯硅烷分子同玻璃中的硅醇团发生反应，在玻璃表面生成氟化分子层，在该层上辛烷是不铺展的.

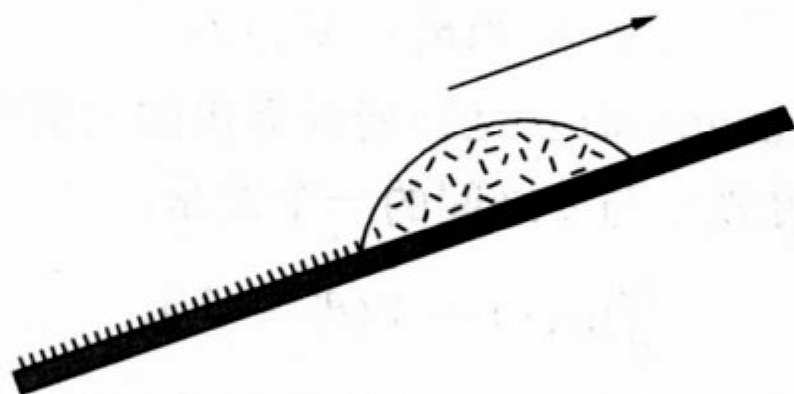


图11.2 斜面上缓慢流动的液滴

这样的液滴一般是缓慢流动的，也就是说，一旦将其放在衬底上，它就自动地流动，并遵循一条无规自回避路径. 它甚至能够攀登倾斜度不大的斜面，由此即可明了图11.2的道理. 由于未被抵消的杨氏力在液滴前后并不相同(因平衡角不同)，液滴好像是在为避开自己的足迹而前行.

11.2 瑞利-泰勒不稳定性

瑞利-泰勒不稳定性是指重力场中悬挂的液膜(由液体残留形

成或由蒸气凝结形成)的不稳定性质[①]. 即使液体是浸润的,一段时间后也能看到液膜变成由液滴组成的网状结构,正如图 11.3 的照片所示. 刚刚油漆过的天花板上或打开的冰箱顶壁上都有类似的结构. 我们要问,此种结构的波长有多大? 其动力学又是怎样的呢?

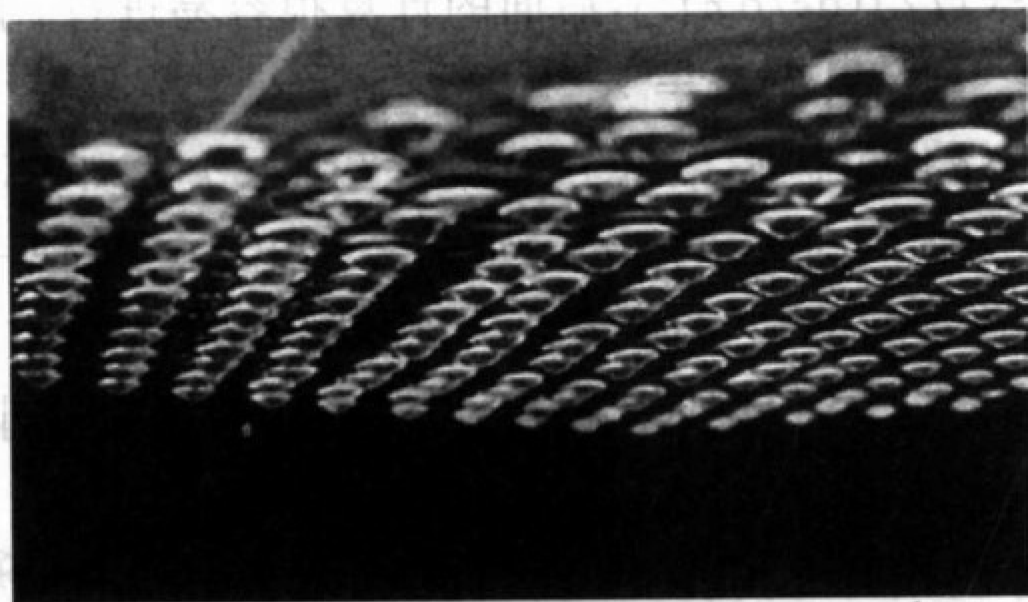


图 11.3 水平平板下面的液滴(Fermigier 拍摄)
每个液滴的尺度约为 1 cm.

假定液膜开始是平的,之后通过振幅 ε 和波矢 q 在初始厚度 $e_0(e_0 \gg \varepsilon)$ 附近被外界的扰动所调制. 这样,液膜的厚度可写成

$$e = e_0 + \varepsilon \cos qx. \tag{11.9}$$

为简化起见,式中假定了形变只是坐标的 x 函数(波纹板式形变).

施加在液体表面上的是两个相互对抗的作用: 重力使表面变形(膜厚处的液体下降),而表面张力阻碍形变引起的表面积增加. 我们来计算一下单位长度波纹形状的膜与平面膜之间的能量在一个波长 λ 距离上的差:

① 严格地说,瑞利-泰勒不稳定性是指处于重力作用下具有明确界面的密度不同的两种流体,当密度大的流体压在密度小的流体上时界面所出现的不稳定性. 此不稳定性有两点值得注意: 一点是它在自然界十分普遍,不仅出现在普通流体中,而且也出现在磁化或激光等离子体中,对等离子体的约束影响很大;另一点是它是以瑞利和 G. I. 泰勒这两位在物理学与力学界有名的多面手、真正意义上的终生科学家的名字命名的. ——编者注

$$\Delta E = -\int_0^\lambda \frac{1}{2}\rho g(e-e_0)\mathrm{d}x + \int_0^\lambda \gamma(\mathrm{d}s - \mathrm{d}x), \quad (11.10)$$

这里假定 $\lambda=2\pi/q$ 且 $\lambda>e_0$，表面张力项的计算需计算界面的曲线长度 s. 在弱形变($\epsilon\ll\lambda$)的极限情况下，可将 $\mathrm{d}s=\sqrt{\mathrm{d}e^2+\mathrm{d}x^2}$ 展成 $\mathrm{d}s\approx\mathrm{d}x[1+(1/2)(\mathrm{d}e/\mathrm{d}x)^2]$，后面的计算很容易进行，于是得到

$$\Delta E = \gamma\epsilon^2\lambda(q^2-\kappa^2)/4. \quad (11.11)$$

当 $q<\kappa$ 时 $\Delta E<0$，因此液膜在大波长($\lambda\gg2\pi\kappa^{-1}$)下不稳定，具体地讲，长度 $2\pi\kappa^{-1}$ 有厘米数量级. 如果人们想轻巧地把一个直径为 1 cm 的、盛满水的开口试管倒过来而保持试管不变空，试管中水柱扰动的最大波长可增加到试管的直径长，此长度应小于 $2\pi\kappa^{-1}$，即最小不稳定波长. 对于水，此波长等于 1.7 cm.

不稳定模式有无穷多个. 所有波长大于 $2\pi\kappa^{-1}$ 的扰动都不稳定，然而，实际上大自然所选择的唯一模式具有图 11.3 所示的液滴网状规律性. 瑞利给出一个很简单的解释，能使我们清楚这一选择是怎样作出的：在稳定值 $\lambda=2\pi\kappa^{-1}$ 这一极限情况下，作用于膜上的力为零，达到不稳定状态的时间需要增加到无限长. 如果波长为无限长也是一样的，此时液体的速度为零，相当于液体在一无限长的距离上输运. 如果用 τ 表示不稳定性的增长时间，函数 $\tau(\lambda)$ 在波长从 $2\pi\kappa^{-1}$ 到无限大的区间内应当允许有一个极小值. 实际出现的相应波长是所有不稳定波长集合中达到不稳定最快的那一个，它压倒了所有其他波长.

可以按照量纲分析来计算不稳定性增长的特征时间. 流动的特征速度 $v\sim\lambda/\tau$ 由泊肃叶定律(方程(10.2))给出，其中重力导致了流动，在量纲上等于 $\rho g e_0/\lambda$，波长已用毛细长度归一化，由此导出特征时间 τ：

$$\tau \sim \frac{\gamma\eta}{\rho^2 g^2 e_0^3}. \quad (11.12)$$

对于由一种植物油（其黏性系数为水的 100 倍）形成的 100 μm 厚的膜，此特征时间的数量级是几分钟.

11.3 Plateau-Rayleigh 不稳定性

同界面相关的第二种典型的不稳定性是液柱不稳定性. 例如考查附有一层液体的毛细纤维(半径为 100 μm)时,人们看到,液膜自发地波动着,并保持它的轴对称性,随后分离成为液滴串成的念珠(图 11.4).

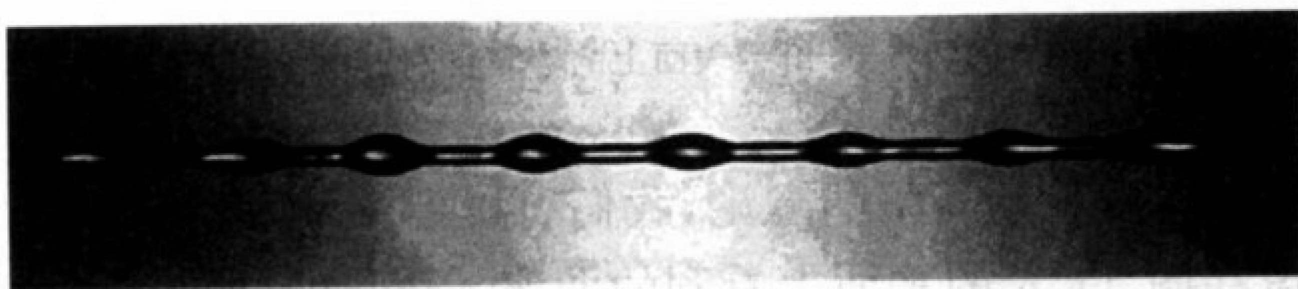


图 11.4 由半径为 100 μm 的纤维上的液膜的不稳定性得到的液滴念珠
(Elise Lorenceau 拍摄)

液滴念珠的轴对称性告诉我们,这种不稳定性不属于瑞利-泰勒不稳定性的任何一种变型,因为在由均匀液膜向念珠结构的转换中,有一定量的液体离开原来的高度升高,就有相等量的液体离开此高度下降. 对此,可以作出更为定量的解释: 液膜中的特征压强有一个数量级为 $\rho g R$ 的流体静力学分量,还有一个数量级为 γ/R 的拉普拉斯压强分量($R=r+e_0$,r 为纤维的半径,e_0 为液膜的初始厚度). 比较此二压强的邦德(Bond)数可写成

$$B_0 = \kappa^2 R^2. \tag{11.13}$$

对于半径为 100 μm 左右的柱形液体,邦德数等于 0.01,这就证明了重力是可以忽略的.

主导表面不稳定性的是液体的表面张力. 这使我们感到惊讶,因为在上一节讨论的瑞利-泰勒不稳定性中,表面张力起着稳定界面的作用. 表面张力对表面稳定性的作用之所以改变,是因为这里涉及的是与圆柱几何形状相关的效应,如图 11.5 所绘的波浪形状,若波长足够大,其表面积可以小于同体积圆柱的表面积.

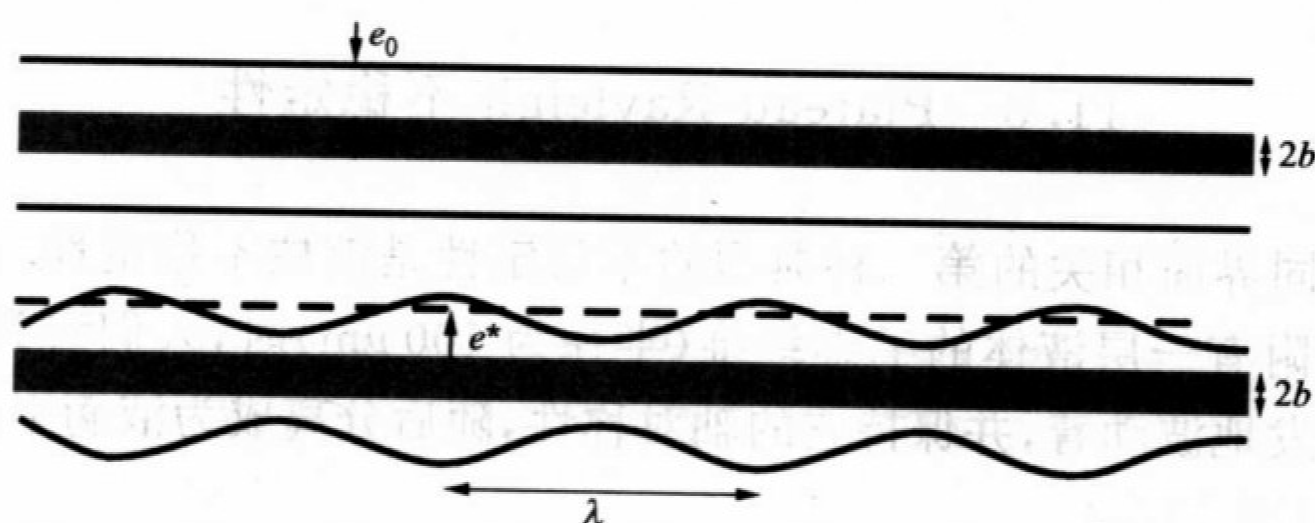


图 11.5　纤维表面上的液膜自发失稳

根据拉普拉斯压强的理论，我们可以定性地理解这一点[①]. 首先考虑在图 11.5 的平面上看到的曲率：凸起处(曲率为正)的压强要高于凹下处(曲率为负)的压强，这一凸起处的压强的作用是恢复界面的平坦性. 不同的是，如果考虑同纤维的曲率相关的压强，会得到另外一个相反的结果：在垂直于图 11.5 中平面的方向上，凹下处的曲率半径小于凸起处的曲率半径. 凹下处因存在一附加压强，因而具有把液体添到凸起处而使自己变空的趋势，正是这种趋势决定了不稳定的状态. 因此，为使不稳定性发生，反抗不稳定性的曲率(即图 11.5 平面上的曲率)必须足够小，也就是说，λ 要足够大. 定量理论计算的结果表明不稳定性出现的条件为 $\lambda \geqslant 2\pi R$.

Plateau 大约于 1870 年从实验上证明了这一结论. 他先把一些油滴浸入掺有酒精(以调节水的密度)的水中，然后用扁棒从侧面搅动使这些油滴变成柱形(半径为 R，长度为 L)，直到能观察到

---

① 这一段给出的论证是根据拉普拉斯方程 $\Delta p = \gamma(1/R_1 + 1/R_2)$ (方程(6.15))进行的. 由于表面的轴对称性，通过对称轴的任意平面与垂直于对称轴的另一平面分别在表面上截出一条波纹线和一个圆周. 这两条曲线相交的表面点的两个主曲率 $1/R_1$ 和 $1/R_2$ 分别是波纹线在该点的曲率与过该点的圆周半径的倒数，从而作者得以把对表面各点的两个主曲率和的比较分解开来，分别在两个互相垂直的方向上对由各点主曲率决定的拉普拉斯压强大小作比较. ——编者注

柱形油滴的不稳定性. 他指出,当比值 L/R 处于 6.26～6.36 之间时,不稳定性就会出现,由此可推论出最小不稳定波长 $\lambda=2\pi R$,与理论计算结果相符.

同 11.2 节一样,动力学选择最不稳定的模式. 每一波长都联系着一个特征时间,但是使特征时间取极小值的波长排除了其他波长,通过量纲论证可得出这一时间. 在非黏性的情况下(如在瑞利-泰勒不稳定性情况所做的那样),考虑惯性起主导作用.

例如,对于喷水池中形成的或打开的水龙头喷出的液流,用液流的半径归一化波长,且在惯性项 $\rho R/\tau^2$ 和毛细项 γ/R^2 间形成力的平衡,因此得到

$$\tau \approx (\rho R^3/\gamma)^{1/2}. \tag{11.14}$$

对于横向尺度为毫米数量级的水流,此时间非常小(约 3 ms),例如小于水流自由下落 50 cm 左右所需的时间(典型的为 30 ms). 这正如人们打开水龙头时所看到的: 水流刚从水龙头出来时是个整体,但是落到排水沟时却破碎成液滴(观察这种情形的一种好办法是把手放在水流下部,你会感觉到打在手上的是一些分立的水滴). 1830 年,萨伐尔(Savart)①第一个研究了这种不稳定性,他在开始研究时回忆起他的军旅生涯. 他抽出剑,用剑向水流砍去,根据所砍的高度不同,他发现剑是干的(水滴)或浸湿的(水流),于是推导出了不稳定性的特征时间.

下面用几点注释来代替本节的结论:

(1) 不稳定性的末态有时是大、小液滴相互交替的情况,后者被称为伴液滴(satellite). 伴液滴来源于正在连接成液柱的两个液滴的二次不稳定性. 有时,人们能够在射流(特别当它们是黏性的时候)的不稳定性中,区分出伴液滴的全部等级来——实践中出现

① 萨伐尔(1791—1841),法国物理学家. 1820 年与毕奥(Biot)共同发现的稳恒电流产生磁场与电流之间的定量关系 $B=\mu I/2\pi r$,被称为毕奥-萨伐尔定律. 1827 年接替菲涅耳(Fresnel)被选为法国科学院院士,1836 年接替 Arago 成为法兰西学院教授,1839 年被选为英国皇家学会会员. ——编者注

伴液滴一般是有害的(设想一下喷墨打印机的情况,伴液滴的出现会限制字迹的分辨率).

(2) 更普遍地说,人们要问不稳定性状态究竟是如何发展的这一问题. 1990—2000年已经证明了液滴从液体射流离开时是很奇特的,此时液滴附近射流的骤然紧缩被称为箍缩(pinch-off). 近几年,特别是在芝加哥大学S. Nagel、哈佛大学M. Brenner、埃森大学J. Eggers以及剑桥大学J. Lister和哈佛大学H. Stone等人的鼓动下,已有大量的研究工作致力于了解这些奇特的流动.

(3) Plateau-Rayleigh不稳定性也发生在毛细管内壁的柱形液膜上. 同纤维上的液膜唯一的明显差别是,如果初始液膜足够厚的话,横跨毛细管可能形成凹透镜形状的液滴.

(4) 在纤维膜或毛细管内壁膜的情况下,另一个实际中的重要问题是了解在液滴之间是否可以存在微观液膜(对于图11.4也可提出此问题),即长程力对于液膜是否起增厚作用. 当液膜足够薄时,范德瓦尔斯力反抗任何由Plateau-Rayleigh不稳定性的发展所引起的进一步变薄. 人们最后能够看到的是液滴与微观膜的共存,此液膜的平衡厚度可用液滴和液膜之间的压强平衡求得. 液滴内的压强近似等于大气压,而液膜的压强除了拉普拉斯分量(数量级为γ/r,因为$e \ll r$)外,还有另一个拆分压强的分量$H/6\pi e^3$(方程(7.13)),因此微观膜的平衡厚度可写成$e=a^{2/3}r^{1/3}$. 假定$a=[H/6\pi\gamma]^{1/2}$(a是微观量,数量级为1 Å),e的典型值为10 nm.

参考文献

[1] Lord Rayleigh. Phil. Mag., 1892, 34: 145; Taylor G I. Proc. Roy. Soc. (London)., 1950, 201: 192

[2] Fermier M, Limat L, Wesfreid J E, Boudinet P, Quilliet C. J. Fluid Mech., 1992, 236: 349

[3] Bain C, Burnett-Hall G, Montgomerie G. Nature, 1994, 372: 414

[4] Shi X D, Brenner M P, Nagel S R. Science, 1994, 256: 219

[5] Ondarçuhu T, Dominguez dos Sandos F. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 2972

[6] Eggers J. Rev. Mod. Phys., 1997, 69: 865

[7] de Gennes P G, Brochar-Wyart F, Quéré D. Capillarity and Wetting Phenomena — Drops, Bubbles, Pearls, Waves. New York: Springer, 2004

第 12 章　表面活性剂

12.1　表面活化效应

12.1.1　实例

把一小匙橄榄油倒进水塘，塘面便会被油层完全布满. B. Franklin 的这一著名实验描绘了某些物质具有相当可观的被吸附在界面上的能力. 上面这个例子是难溶物质，另一个例子是洒在一盆水表面上的洗涤液，它是可溶于水的. 在这两种情况下，结果都是一样的：开始是纯净的水面，随后铺上了一单层分子. 按表面能的观点，这意味着水的表面张力减小(如果将分子放置于表面，则减小了表面能). 人们称这些具有改变表面张力的物质为表面活性剂.

根据这些分子的结构，可以解释它们对表面的嗜好. 表面活性剂的分子由两部分组成：一部分是亲水的头部，一部分是疏水的鞭毛(尾巴). 对这类物质来说，处于水面上是解决问题的一种好办法，这样它们可以把头部探入水中而把尾巴暴露在空气中. 大多数情况下，分子的疏水部分由一个(有时是几个)脂肪链-$N^+(CH_2)_mCH_3$(m 的大小约为 10)构成；亲水部分通常由一个离子和另一个奔在水中的反号离子构成. 一类重要的阴离子型表面活性剂的头部为硫酸钠盐-$OSO_3^-Na^+$，而阳离子型表面活性剂(例如季胺)的头部是-$N^+(CH_3)_3Br^-$. 其他情况下，表面活性剂分子的头部由一个可溶于水的非离子短链构成，例如形如$(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_p$ 的聚氧乙烯(POE)(p 的大小为 5).

有一个半经验的分类可精确区分表面活性剂分子中这两种具

有相互对抗功能部分的相对比重.最常使用的是亲水性亲油性比率(hydrophilic lipophilic balance,简称 HLB),它是用 pH 值的分类方式构成的:HLB 值为 7 的分子是中性的,也就是说在亲水性与疏水性间处于平衡;HLB 值超过 7 的分子,它们的头部占优势(亲水大于疏水);HLB 值小于 7 的分子是疏水的.当 HLB 值远离 7 时,这些性质将变得更强.根据对于表面张力所需要的活化功能,人们可选择不同 HLB 值的物质.为了使水在油中乳化,应取小于 7 的 HLB 值,但是如果使油在水中乳化,则正好相反.为了达到吸附的目的,应该选择高 HLB 值的表面活性剂,但是为了产生泡沫,应选 7 附近的 HLB 值.除此之外,人们通常对表面活性剂的这些行为了解得还很不够[①].

12.1.2 吉布斯关系

现在我们要在定量上确定表面活化效应,它是由一些表面活性物质诱发的表面张力的改变.考虑把溶质 S 的 n 个分子加入溶剂中(例如把肥皂加入水中),我们感兴趣的是溶质对于界面的作用是以什么样的方式表现的.用 c 表示远离界面的溶质 S 的体积浓度,如果 Ω 表示溶液的体积,则根据溶质 S 守恒可得到

$$n = c\Omega + \Gamma\Sigma, \tag{12.1}$$

Σ 为界面的表面积,表面超额[②] Γ 描述了溶质 S 对表面的行为.如果存在吸附,则 $\Gamma > 0$,即我们一直在讨论的情况.但是,如果溶质避离表面(我们称之为贫化或负吸附),Γ 也可以为负.例如水溶液中的盐就是这种情况,盐分解出来的离子因企图与水结合而逃离表面区域.

溶质在表面和体积间的分配将使各处的化学势相等.如果表

① 实际上,胶体化学中还用相变型温度(phase inversion temperature,简称 PIT)对表面活性剂分子的亲水亲油性质进行分类.但这种分类法依赖于活性剂分子亲水亲油性质随温度的变化,故只适用于非离子型表面活性剂.——编者注

② 胶体化学中有时也称为表面浓度或吸附量.——编者注

面吸附溶质，可期望表面能有一增量．在温度和压强不变时，单位表面能量的增量可写为

$$d\gamma = -\Gamma d\mu, \tag{12.2}$$

式中 μ 表示溶质的化学势．此方程是一个吉布斯-杜安（Gibbs-Duhem）方程，它可以通过已知的表面热力学势 $G_s = n_s\mu + \gamma\Sigma$（$n_s$ 为表面上的分子数）和它在温度不变情况下的微分 $dG_s = \mu dn_s + \gamma d\Sigma$ 来建立．在低浓度下考虑一个理想化的解，这样便有

$$\mu = \mu_0 T + k_B T \ln c, \tag{12.3}$$

这里 μ_0 是溶质的初始化学势．由此可得到吉布斯关系：

$$\Gamma = -\frac{1}{k_B T}\frac{\partial\gamma}{\partial \ln c}. \tag{12.4}$$

对这一关系可给出几点解释：首先，它指出表面超额是实验上可测量的量．实际上，可变形界面（如水-空气界面）的张力是可测量的．对给定的浓度，从曲线 $\gamma(c)$ 的增高可推导出 Γ 的值．其次，它指出了张力如何随界面上的溶质行为而变化．如果溶质是吸附的（$\Gamma>0$），表面张力减小，如果溶质是负吸附的（$\Gamma<0$），表面张力增加．

12.1.3 朗缪尔水槽

考虑最先由美国化学家朗缪尔（Langmuir）[①]实现的图 12.1 所示的实验，人们可以由此更物理地了解表面张力的变化．在水池中安放一个活塞（用阴影标记），活塞把水池分为两部分，活塞的一边放入表面活性物质（为简化讨论，选择一种难溶的、只驻留在自由表面上的表面活性物质）．人们测量施加在活塞上的单位长度的

---

① 朗缪尔（1881—1957），美国物理化学家，1932 年诺贝尔化学奖获得者．他几乎一生在工业部门的实验室工作，对化学和物理学的许多科学技术领域（如表面化学、胶体化学、气体放电、原子结构以及电子科学、大气科学、人工降雨等）都有重要贡献．他于 20 世纪初把电离气体称做等离子体（plasma），成为等离子体物理这一重要物理领域的命名人，并首先研究了等离子体的静电振荡规律．——编者注

力 Π，此力用以阻止表面活性物质的压强使活塞后退，由此可推导出表面活性物质表面的压力

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma, \tag{12.5}$$

这里 γ_0 是纯水的表面张力.

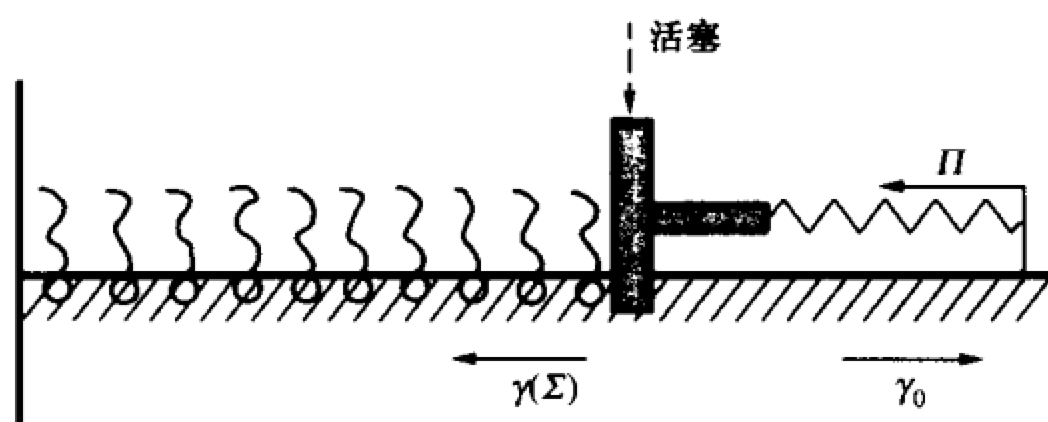


图 12.1 朗缪尔水槽

这是一个表面积为 Σ 的水池. 表面放上表面活性物质，接收器带一个可活动的臂，这样可允许同时测量表面压力 Π 并改变表面 Σ.

我们还是回到吉布斯关系(方程(12.4))上来，并考虑浓度非常小的情况. 可以将表面张力在 γ_0 的邻域展开，只保持一阶项则有 $\gamma=\gamma_0-k_Bc$. 把这一结果代入吉布斯关系并利用方程(12.5)，可得到

$$\Pi = \Gamma k_B T, \tag{12.6}$$

其中 $\Gamma=n_s/\Sigma$. 因此在极低的浓度下，表面上的表面活性剂表现为满足方程 $\Pi\Sigma=n_sk_BT$ 的二维理想气体. 更普遍地，人们可以从实验中得到吸附等温线，即给定温度下的曲线 $\Pi(\Sigma)$. 研究这些等温线是(软)表面科学的一个非常活跃的领域，由此不仅能够证明在 Γ 很小的极限情况下方程(12.6)成立，而且还能够阐明，当 $\Gamma>(1/50)$ Å^{-2}时，难溶活性剂发生由气态到聚集态的相变.

12.2 表面活性剂的溶解度

如果把一小块肥皂遗忘在有水的浴盆底部，这块肥皂最后将消失掉. 这一司空见惯的事实给我们提出了一个问题：孤立地考虑似乎很奇怪，因为肥皂分子具有疏水的长链，应该很难溶解. 但

实际上,肥皂具有完全不同的两种化学功能.这一双重性质允许它们在溶液中具有完全不同的构型,使溶解变为可能.可以肯定,肥皂将有一部分被表面吸附,但此部分的分子比例是完全可以忽略的.将几克洗涤剂投入池水中,因为1 mol洗涤剂的质量为300 g,这样一来投入水中的洗涤剂仅有10^{-2} mol,表面积的典型值为1 m^2,被活性剂饱和时每50 $Å^2$就有一个分子.根据以上数据,人们不难导出表面上的分子数目占总分子数的比例低于10^{-5},因此,不见了的肥皂分子并不在溶液表面.那么,大部分消失了的肥皂分子到底在哪里呢?

12.2.1 相互作用

原来,孤立存在时溶解度很低的表面活性剂分子在溶液中会形成有组织的结构,这种结构都是可溶的.这里要讨论的第一点是两个表面活性剂分子之间的相互作用,它们好像是在相聚.在水溶液中,不同分子的脂肪链相互吸引,趋于聚集.表面活性剂分子在水溶液中的这种行为就如同烷烃分子相互连接一样.在25 ℃常温下,带有5～15个碳原子的烷烃形成液相,这是由于它们之间存在范德瓦尔斯相互作用.

但是在表面活性剂的情况,分子疏水链的接近必然带动分子亲水头的接近.从能量的观点考虑,这样排列又是不利的,其原因是,分子的亲水头一般都带有电荷.决定分子间相互作用的是表面活性剂的化学性质,无须考虑相互作用的细节就可以清楚,在平衡情况下,表面活性剂必然会使它们之间的距离最优化,以便尽可能好地协调分子疏水链间的相互吸引和亲水头间的相互排斥.这个最优化距离的数量级可通过让静电势$e^2/\varepsilon_0\varepsilon_r r$($r$是分子间距,$\varepsilon_r$是水的相对介电常量)和范德瓦尔斯吸引势(数量级为热能$k_B T$)相等来得到.人们发现作为特征距离的Bjerrum长度l_B($l_B = e^2/\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T$)在水中等于7 Å.人们还经常用到最优化的分子极性头占据表面(用A_0标记),对于荷电的活性剂,A_0的典型值为50 $Å^2$.

现在仍回到表面活性剂在溶液中聚集的问题上来. 正如我们刚刚看到的,两相邻分子调节它们之间的距离,但是分子的聚集体却力求使极化头分布在聚集体周围. 这种分布是通过这些极化头以颠倒配对的方式实现的,呈现有曲率或无曲率的两种聚集体状态:第一种是聚集成小球状聚集体(图 12.2),第二种呈双层片状聚集体.

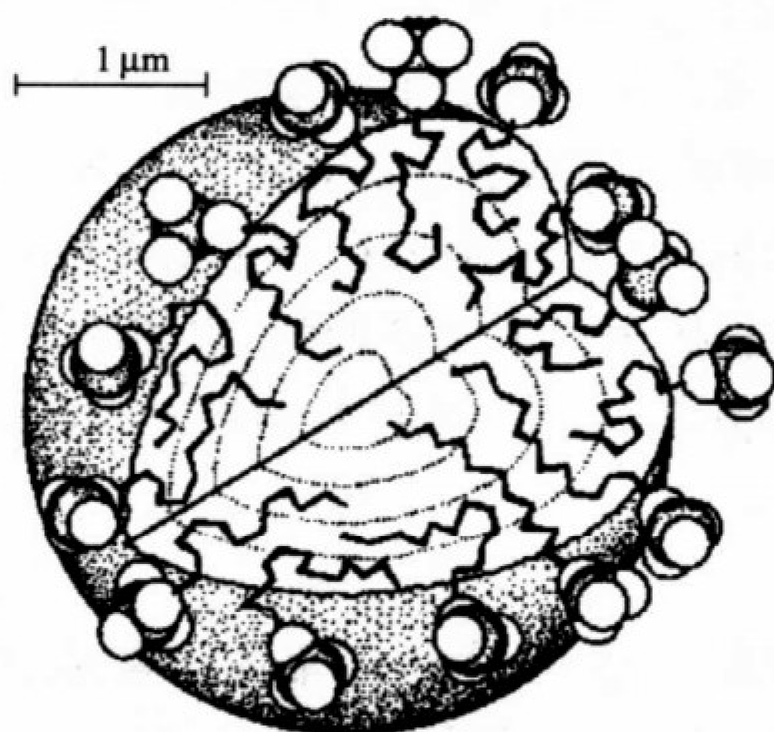


图 12.2 表面活性剂形成的球形胶束

双层聚集体偶尔闭合起来形成膜泡或在空间里采取各种不同的形态. 在这两种情况下,双层片状聚集体的曲率很小或为零. 形成的球状聚集体使我们明白是疏水链聚集成球形胶束(图 12.2)或柱形胶束. 在此二情况下,聚集体的曲率半径的数量级为表面活性剂分子的长度. 下面我们来讨论表面活性剂溶液中形成的聚集体的浓度.

12.2.2 胶束的临界浓度

在经常起作用的温度(25 ℃附近)下,组成表面活性剂的疏水链具有聚集的倾向,这类似于烷烃的形成. 人们期望在溶液中发现 N 个分子的聚集体同个别分子的相互平衡,这一平衡可根据化学势的等式写出. 假定溶液被稀释得近于理想情况,表面活性剂不结

合时的化学势 $\mu^{(1)}$ 有下面的形式：

$$\mu^{(1)} = \mu_0^{(1)} + k_B T \ln x_1, \tag{12.7}$$

式中 x_1 为溶解的单个分子的浓度.聚集体中的分子化学势 $\mu^{(N)}$ 有类似的结构：

$$\mu^{(N)} = \mu_0^{(N)} + \frac{k_B T}{N} \ln\left(\frac{x_N}{N}\right), \tag{12.8}$$

此处 x_N 是处于大小为 N 的聚集体中的分子浓度,因此 x_N/N 是胶束分子团的浓度.此二表达式的主要差别在于正比于 $k_B T$ 的含熵的一项在(12.8)式中被 N 除(因为胶束的 N 个分子只有一个平动自由度).当 N 很大时,可忽略后一项.将平衡条件写成 $\mu^{(1)}=\mu^{(N)}$,于是得到一个同聚集体中分子相接触的、溶解的单个分子浓度的方程.这是一个临界浓度,从这一浓度开始将产生聚集.此方程为

$$\ln \mathrm{cmc} \sim \frac{\mu_0^{(N)} - \mu_0^{(1)}}{k_B T}, \tag{12.9}$$

此处用 cmc 表示临界浓度(由于聚集体通常是胶束,故 cmc 是指临界胶束浓度[①]).从水中被吸取并聚集到其类似物上的每个单位疏水链,均可得到能量 $-V$,由此得出 $\mu_0^{(N)} - \mu_0^{(1)} \approx -mV$ (m 表示链中单位疏水链的数目),于是可得到

$$\mathrm{cmc} \sim \exp\left(-\frac{mV}{k_B T}\right). \tag{12.10}$$

这一表达式说明了是怎样通过比较能量和熵的效应而确定 cmc 的(如果聚集链得到了能量,将引起运动自由度的损失).这一公式使我们能定性地看到 cmc 如何随温度变化以及对于长链(m 很大)cmc 如何迅速减小.当浓度 $c<\mathrm{cmc}$ 时,表面活性剂处于孤立的分子状态;当 $c>\mathrm{cmc}$ 时,大部分的表面活性剂处于胶束状态,但仍有一部分处于未聚集状态,其浓度为常数且等于 cmc,以保持胶束与孤立分子的平衡.

---

① cmc 是临界胶束浓度(critical micelle concentration)的缩写.——编者注

观察作为浓度函数的表面张力曲线，可发现表面张力随浓度 c 迅速减小(对于水，从 72 mN/m 减到处于 25～35 mN/m 之间的某个典型值). 三种非离子型表面活性剂的张力曲线如图 12.3 所示. 但是，表面张力的值在 cmc 值处停止下降；在大于此值的浓度上，溶液的化学势停止改变，且表面张力由此开始保持为常数.

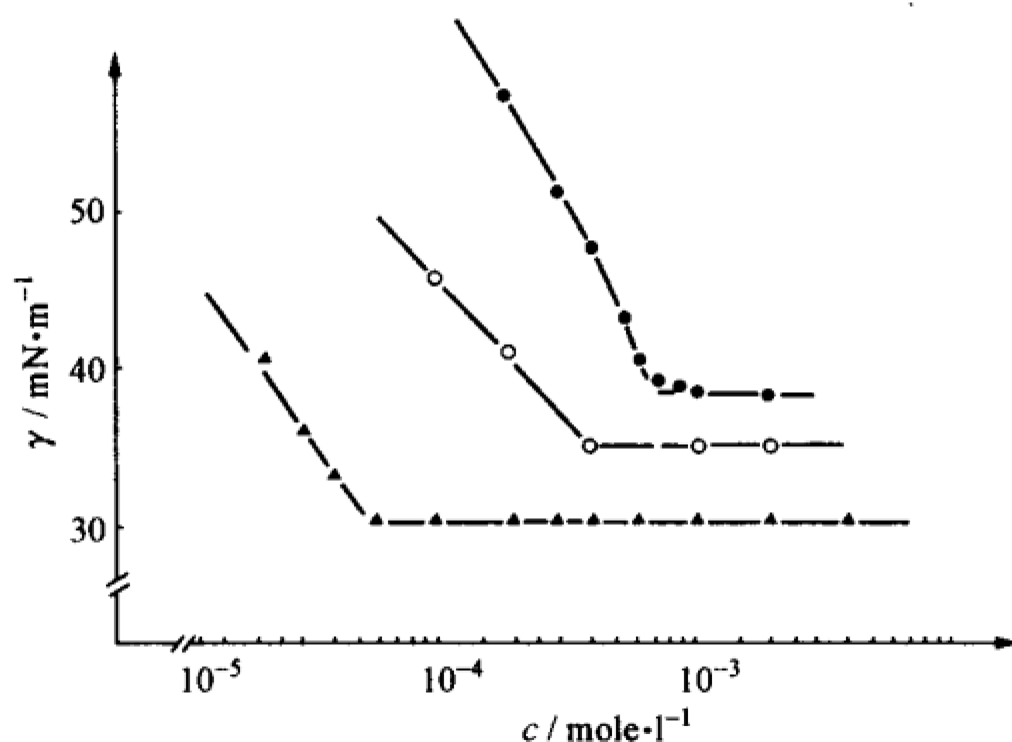


图 12.3 三种不同肥皂水的表面张力 γ 随肥皂的浓度 c 变化的曲线

在浓度 cmc 以外，表面张力不再依赖于 c.

12.2.3 胶束的构型

我们刚刚描述的是溶剂与溶质(例如水和油)之间的一种相分离，即一种只引入溶质分子之间的吸引相互作用势所期待的分离. 现在应考虑表面活性剂分子的特殊性质，即其分子的不同部位分别具有亲水或亲油的两亲特性(两种不同的化学亲和力). 我们已经看到，特别是在平衡情况下，每一表面活性剂分子都使它所占据的“领地”尺寸最佳化. 为了描述两亲分子的性质，Israelashvili 建议使用三个几何因子，即分子极性头的面积 A_0、分子疏水链的最大长度 l_0 以及疏水链所占据的体积 v. 应该指出，由这三个参数可组成一个量纲一的数 α 来刻画所给定的两亲性质：

$$\alpha = \frac{v}{A_0 l_0}. \tag{12.11}$$

我们将会看到，α 的值决定了表面活性剂分子聚集时将选取什么样的类型. 因此对于包含 g 个分子的、半径为 R 的球形胶束（实际上，g 的数量级为 100），有

$$g = \frac{4\pi R^3}{3v} = \frac{4\pi R^2}{A_0}, \tag{12.12}$$

由此得出 $R=3v/A_0$. 然而，胶束的半径最大等于表面活性剂分子疏水链的最大长度（$R \leqslant l_0$），这样一来便可得到

$$\alpha < 1/3. \tag{12.13}$$

类似地，对于一柱形胶束，很容易证明 α 应满足 $1/3<\alpha<1/2$，而对于平面双层排布的胶束，$\alpha<1$. 人们也可以设想参数 $\alpha>1$ 的形状——逆型胶束，这种结构由一些亲水极性头聚集在一起而将疏水鞭毛裸露在外边. 从定义 α 的那些参数可以推断出怎样从一个相过渡到另一个相——通过增加链的体积而不计链长，例如可以从表面弯曲的聚集（球形或柱形胶束）过渡到双层的平面状排布（层状相）. 使用具有疏水双链而不是疏水单链的活性剂分子就可以实现这种层状相. 当给定的表面活性剂为离子型活性剂时，可以在溶液中加入盐以隔离分子头与头之间的排斥相互作用，因为这样可以减小 A_0，并因此重新达到曲率较小的相. 表 12.1 引自 Israelashvili 的著作，总结了我们上面讨论的一些结果，并配有一定数量的例子.

表 12.1 两亲分子随几何参数 α 变化形成的各种不同聚集体

脂肪类别	临界堆积参数 $\alpha=v/A_0l_c$	临界堆积形状	所形成的结构
大头部基团面积的单链脂（表面活性剂）：低盐浓度溶液中的二烷基硫酸钠	$<1/3$	锥形	球状胶束

（续表）

脂肪类别	临界堆积参数 $\alpha=v/A_0l_c$	临界堆积形状	所形成的结构
小头部基团面积的单链脂肪：处于高盐浓度溶液中的二烷基硫酸钠与溴化十六烷基三甲基铵，非离子脂肪	1/3～1/2	截锥形	柱状胶束
大头部基团面积的双链脂，流体链：卵磷脂，磷脂酰丝氨酸，磷脂酰甘油，磷脂酰肌醇，磷脂酸，神经鞘磷脂，二半乳糖甘油二酯，双十六基磷酸酯，二烃基二甲基硝酸盐	1/2～1	截锥形	柔性双层、囊泡
小头部基团面积的双链脂，高盐浓度溶液中的负离子脂肪，饱和冻结链：磷脂酰乙醇胺，磷脂酰丝氨酸 $+Ca^{2+}$	≈1	柱形	平面双层
小头部基团面积的双链脂，非离子脂肪，聚(顺式)非饱和链，高温：非饱和酰磷脂乙醇胺，心磷脂 $+Ca^{2+}$，磷脂酸 $+Ca^{2+}$，胆固醇，单葡萄糖单甘油二酯.	>1	倒截锥形或楔形	反胶束

12.3 表面活性剂的若干应用

12.3.1 去污

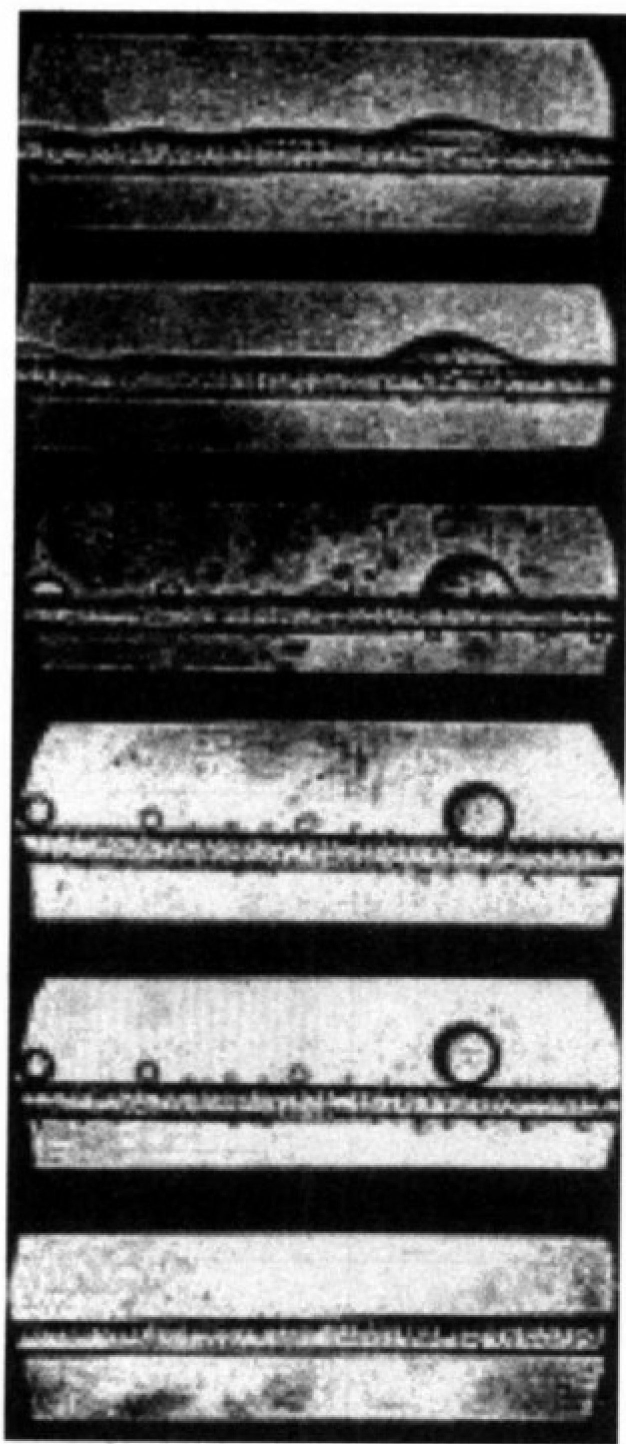


图12.4 绳上的油膜在肥皂水中的演化过程

活性剂可以用于液体在固体上的去浸润，这就是去污的原理.图12.4中有6张由N. K. Adam(20世纪30～50年代表面物理化学研究的一位先驱)先后拍摄的照片.人们可以看到纤维上的油膜在肥皂水中随时间演变的过程：起初油是浸润的，随后渐渐地去浸润，直到接触角达到180°为止(浸润为零)，此后再也没有油与底座相接触，纤维变干净了.

对于这种可观的转变(特别是接触角的变化幅度为0°～180°)，可借助杨氏关系求出接触角的余弦值

$$\cos\theta=\frac{\gamma_{SW}-\gamma_{SO}}{\gamma_{WO}} \qquad (12.14)$$

进行解释.方程(12.14)中γ的下角标字母W,O和S分别代表水、油和固体，随着表面活性剂渐渐地被吸附，这些不同的γ可以随时间改变.开始时系统是浸润的，这意味着$\gamma_{SW}>\gamma_{SO}$.更普遍的情况是，根据吉布斯关系，活性剂降低了所有吸附它表面的表面张力，这对于水-油界面的张力具有极可观的效果.水-油界面的张力由典型值50 mN/m变为1 mN/m，此外，根据动力学观点，水-油界面通常是第一个充满活性剂的.去污的第

一阶段所达到的效果同人们所期望的目的相反.如果保持不等式$\gamma_{SW}>\gamma_{SO}$并减小方程(12.14)中的γ_{WO},浸润将得到改善!

但是,活性剂同样可以被固体界面所吸附.如果使活性剂在固-油界面上被吸附,γ_{SO}将减小,浸润将重新被改善.因此,选用一种更容易被固-水表面吸附的活性剂,使它不进入油以实现难溶于油,可能是一种好方法.有意思的是,在补偿水-油界面上吸附的同时,γ_{SW}一直减小到等于γ_{SO}的值,这对于本问题来说是关键的.事实上,方程(12.14)中的$\cos\theta$此时改变了符号,而等号右边的分母非常小,结果使$\cos\theta$达到其极小值-1,从而接触角达到180°.油脂再无理由留在固体上,清除它也就不再困难了[①].

12.3.2 乳化[②]

典型尺寸为几微米的微小油滴在水中(油/水)或微小水滴在油中(水/油)的状态称为乳状液,可通过剧烈搅拌(例如用棒搅拌)水、油和活性剂组成的混合物生成.从本质上讲,它是不稳定的,因为它在液滴结合(coalesce)时将获得表面的能量.通常由于重力的作用使油和水的分离加剧,因为重力有利于油重新浮起(我们知道,牛奶中乳皮就是这样生成的).按照这种观点,活性剂的存在是有利的.如果水/油张力的典型值为50 mN/m,那么活性剂的存在能使这一值减小10~100倍.选用较为有效的活性剂,可使乳状液具有人们所期望的寿命.乳状液的形成也意味着表面张力很弱.如果黏性力超过毛细力,切割作用可使大液滴分裂成更小的液滴.水/油张力很弱时,毛细数$Ca=\eta v/\gamma>1$,乳状液更容易实现.

---

① 液体污垢的清除实际上有三种机制,即置换-滚落、乳化和加溶,这里描述的是第一种机制.希望详细了解这三种机制的读者可参看:顾惕人等.表面化学.北京:科学出版社,1994.第十章.——编者注

② 乳状液是软物质的一种.本书除本小节外,没有专门章节介绍这方面的内容.有兴趣的读者可参阅:梁文平.乳状液科学与技术基础.北京:科学出版社,2001.——编者注

于是,就提出了乳化选择什么形式(水/油还是油/水)的问题. Bancroft 给出的经验规则告诉我们,如果表面活性剂更易溶于油(HLB 值小),将生成油/水乳状液;如果表面活性剂更易溶于水(HLB 值大),便生成水/油乳状液[①]. Bancroft 规则的物理根源是不肯定的,de Gennes(2001)提出了两种形式的解释:

(1) 尺度为 10nm 时,长链(HLB 值低)活性剂在水/油界面上的排布比在油/水界面上好.

(2) 尺度为微米数量级时,可能出现与活性剂向表面输运相关的效应,例如由于不断搅动使得水以指状进入油区[②]. 若活性剂在油中是可溶的,它就可以迅速紧贴到新界面上而降低其张力,结果水指可以继续存在,因为它的表面张力很低(由于 Plateau-Rayleigh 不稳定性,久而久之,水指将碎成水/油小滴). 反之,如果活性剂可溶于水,但因路程太长很难到达水指区,由于表面张力仍然很大,水指立即退出油区.

一种值得注意的情况是微乳状液(microemulsion). 当把水、油、表面活性剂和助活性剂混合在一起(后者通常是一种小的、中性的活性剂,如丁醇),人们得到一种稳定的透明流体相. 这一透明性说明油滴(假定是油/水的情况)明显小于光波波长. 这些液滴的数量级为十几纳米. 由于使用了既不荷电、空间占位又少的助活性剂饱和界面,造成水/油界面张力剧减,使得液滴尺度的缩小成为可能. 乳状液的表面张力为 1 mN/m,而微乳状液的表面张力低于 10^{-2} mN/m,这就解释了这种相的稳定性. 如果 $\gamma < k_B T/R^2$,每个液滴的表面能 γR^2 变得比热能 $k_B T$ 还要小. 对于 $R = 10$ nm,这一条件给出 $\gamma < 10^{-2}$ mN/m,此值正好同这些系统表面张力的测量

---

① Bancroft 于 1913—1915 年提出由乳化剂溶解度确定乳状液类型的基本规则,称为 Bancroft 规则. 这是一个经验规律,一直为化学物理学界所接受. 衡量表面活性剂亲水亲油性质的经验指标 HLB 由 Griffin 于 1949—1954 年提出,详见:顾惕人等. 表面化学. 北京:科学出版社,1994. 第六章. ——编者注

② 此现象称为黏性指进(viscous fingering). ——编者注

相符.微乳状液是熵稳定的.

12.3.3 浮选

粗选矿通常由经过研碎分离的两种成分组成：一种是亲水的杂质，另一种是金属颗粒(通常是氧化物).把粗矿石投入充满水和活性剂的圆柱形管中，并通入气体鼓泡，就可使金属矿石颗粒粘在气泡上浮向顶部而使杂质留在底部.

浮选的简化原理为：为使氧化物颗粒 M 依附在气泡上，氧化物颗粒应该处在部分浸润的条件下，相应的铺展判据可写为

$$\gamma_{MA} - \gamma_{MW} < \gamma, \tag{12.15}$$

式中 γ_{MA}是氧化物颗粒/空气的界面张力，γ_{MW}是氧化物颗粒/水的界面张力，γ 是溶液的表面张力.同时，杂质 G 应是完全浸润的，这样才会留在底部，可以写成

$$\gamma_{GA} - \gamma_{GW} > \gamma. \tag{12.16}$$

人们可以理解，通过选择正确的表面活性剂调节张力 γ，可使上述两个方程都得到满足.此外，使颗粒 M 挂在气泡上的毛细力应该大于重力，这些力的数量级都等于 γ(上面列举的张力的平均值)乘以三重线的长度(约为 R)，因而输运条件为

$$\gamma R > \rho_M g R^3, \tag{12.17}$$

或者引入拉普拉斯长度[①] κ^{-1}：

$$R < \kappa^{-1}\left(\frac{\rho}{\rho_M}\right)^{1/2} \approx \kappa^{-1}. \tag{12.18}$$

因此，只有小于毫米数量级的颗粒才能被锚定并依附在浮起的气泡上.

---

① 此处的所谓拉普拉斯长度 κ^{-1}即为第 8 章中所定义的毛细长度 $\kappa^{-1}=(\gamma/\rho g)^{1/2}$. ——编者注

参考文献

[1]　Adam N K, Stevenson D G. Endeavour, 1953, 12: 25

[2]　Adamson A W. Physical Chemistry of Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1976

[3]　Israelashvili I. Intermolecular and Surface Forces. New York: Academic Press, 1985

[4]　Safran S. Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes. Boulder, Colo.: Westview Press, 2003

[5]　Tauping C. in La Juste Argile, Editions de Physique, 1995

[6]　de Gennes P G, Brochar-Wyart F, Quéré D. Capillarity and Wetting Phenomena — Drops, Bubbles, Pearls, Waves. New York: Springer, 2004



第13章 肥 皂 泡

13.1 破裂方式(一个寓言[①])

吹肥皂泡是孩子们的游戏. 将一根小圆管插进肥皂水溶液中，然后提出来，小圆管便带上了一个薄膜，用气一吹，一些肥皂泡便飞起来. 一点点的肥皂水就可以产生一串一串的肥皂泡. 每一个肥皂泡只是一个薄薄的水壳，里面是空气，同它所含的水量相比，这是一个相当大的表面(实际是两个表面：一个外表面，一个内表面). 水-空气界面的面积等于

$$\Sigma = 8\pi R^2, \tag{13.1}$$

而肥皂水的体积只有

$$\Omega = 4\pi R^2 e, \tag{13.2}$$

式中 e 和 R 分别表示气泡的厚度和半径. 假定 $e \ll R$，气泡通常为厘米大小，而它彩虹般的外表说明肥皂膜的厚度的数量级仅为可见光波的波长，这总是对的. e 的典型值为 1 μm.

一个肥皂泡的表面积对体积的比值 σ 称为比面系数，可写成

$$\sigma = \Sigma/\Omega = 2/e, \tag{13.3}$$

且约等于 $10^{16}\ \mathrm{m}^{-1}$，这个值相当大. 为了说明这一点，我们把它同具有同样半径 R 的球形液滴相比较. 液滴的比面系数 $\sigma = 3/R$，这样一来，气泡和液滴比面系数的比值即为 $2R/3e$，数量级为 10 000.

---

① “海洋陆地尽情狂，不幸只缘名声扬. 财富荣誉加虚名，不过肥皂泡一场.” de Gennes 曾以 E. Boudin (1824—1898)的一幅画《肥皂泡》后的这首诗作为他 1991 年 12 月 9 日所作的诺贝尔奖获奖演说的结束语. 提供此事实，可能有利于读者理解撰稿人使用“一个寓言”作为本节标题的用意. ——编者注

内空的气泡的比面系数同全满的液滴的比面系数相差 4 个数量级. 这个估计说明了为什么说气泡是一个表面问题,也囊括了气泡的大部分性质,特别是预示了它的命运. 假如一个气泡破裂后缩成一个液滴,让我们来比较液滴与气泡的表面能(分别记为 E_g 和 E_b). 这只需比较它们的表面积,于是,我们有

$$E_g/E_b = 8\pi R^2/4\pi r^2, \tag{13.4}$$

式中 r 表示该液滴的半径,由体积守恒给出:$r=(3R^2e)^{1/3}$. 该比值的数量级为

$$E_g/E_b \approx (R/e)^{2/3}, \tag{13.5}$$

实际上差不多等于 1000,一个气泡的命运就包含在这个数之中. 如果它变成一个(或几个)液滴,表面能将减小 3 个数量级. 一个气泡的破裂不可避免地伴随有破裂声.

假定气泡某处出现一个洞,那么这个洞将变大. 洞张开的速度 v 很大(典型值为 10 m/s). G. I. 泰勒和 Culick 给出一个证明,可使我们明白是什么决定这个速度的. 图 13.1 示出了正在扩大的洞,如同去浸润一样,形成了连接液膜的质量随时间不断增大造成的一个环状隆起.

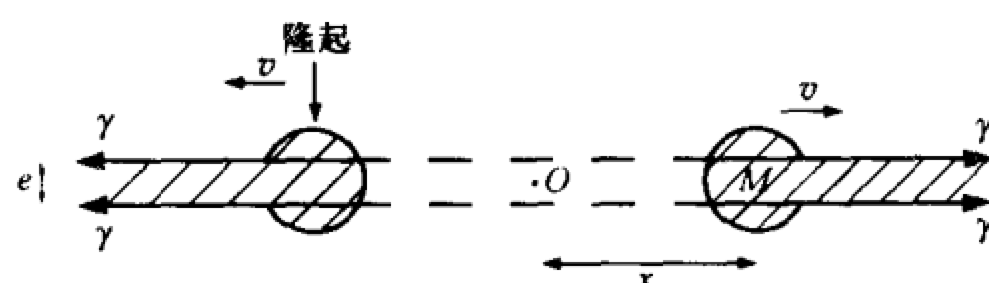


图 13.1 膜破裂后,在洞周围形成一环状隆起并受表面张力的拉引以速度 v 扩张

牵拉此洞的力 $F=2\gamma$(因子 2 是因为肥皂膜是双面的). 如果环状隆起扩大了长度 x,其单位长度的质量为 $M=\rho e x$,动力学关系(假设是惯性支配运动)可写成

$$\mathrm{d}Mv/\mathrm{d}t = 2\gamma. \tag{13.6}$$

此方程允许有一个速度为常数的解. 通常处理的问题是质量不变而速度是可变的,这里的问题与此相反,环状隆起的质量是可变的,而速度是不变的! 由此得到环状隆起的速度为

$$v=\left(\frac{2\gamma}{\rho e}\right)^{1/2}. \tag{13.7}$$

这一速度非常大，对于 $e=1\ \mu\text{m}$，有 $v=10\ \text{m/s}$. 因此，一个厘米大小的气泡爆裂时间的典型值为 1 ms.

虽然这个证明的价值在于解释了破裂速度是常数，并给出了速度的正确数量级，但是证明本身多少带有某种神秘性. 事实上人们也可以这样处理这个问题，即肥皂泡的破裂相当于膜将表面能 $8\pi R^2\gamma$ 全部转换成为动能 $Mv^2/2$. 这样做同样也给出了一个常速度以及同方程(13.7)一样的标度律，不过二者具有不同的常数系数. 一些实验(特别是 20 世纪 60 年代初 K. Mysels 所作的实验)结果表明，常数似乎更接近于方程(13.7)给出的值. 因此，在这一过程中有能量的损失，但是今天还没有谁知道此能量到底跑到哪里去了.

13.2 肥皂膜的寿命

13.2.1 生成

为了得到一个肥皂膜，通常借助于一金属框：先把它插入肥皂水中，然后提出来，金属框上便挂有一个肥皂膜. 决定肥皂膜寿命的厚度可用光学的方法来测量(牛顿对肥皂膜的兴趣主要是为了研究光的性质). 如果人们慢慢地拉出金属框(典型速度为 cm/s 数量级，亦即吹出气泡的特征速度)，可发现肥皂膜的厚度 e 随拉出速度增大. 最简单的假设(以后我们还将会回到此问题)是，界面上表面活性剂的存在改变了这些界面的边界条件并使其坚固，所发生的一切如同受牵拉的两面墙一样. 在这些条件下，具有小毛细数的膜厚由 LLD 定律(方程(10.13))给出，并带一因子 2：

$$e=2e_{\text{LLD}}. \tag{13.8}$$

这一熟知的定律被人们称为 Frankel 定律，他 1959 年独立于朗道的计算建立了此一定律. 对于数量级为 cm/s 的制备速度，毛细数

的数量级应为 10^{-3}，并导致约 10 μm 的膜厚. 与范德瓦尔斯力或静电力的力程(典型值为 100 nm 或 10 nm)相比，初生的膜是很厚的，人们可以采用宏观变量来计算它.

13.2.2 表面活性剂的作用

由于薄膜重量的存在，薄膜最后会变成什么样?界面上表面活性剂的存在还不足以说明这一问题. 微妙之处在于，在薄膜变薄的过程中，活性剂的浓度也随之变化，且是膜的高度 z 的函数. 随着膜高逐渐增加，界面中的肥皂含量越来越稀少，因此表面张力也是 z 的递增函数，这就产生了一个对抗重量的力. 在高度 z 处，一截高为 dz 的膜的重量为 $\rho g e dz$，所以力的平衡可写成

$$\rho g e = 2\frac{d\gamma}{dz}, \tag{13.9}$$

式中的因子 2 表示膜有两个相应的表面.

这一力的平衡条件定量说明了为什么表面活性剂对膜的生成和持续存在是必需的，并回答了膜取什么厚度或膜在什么高度可以持续存在等问题. 膜的顶部与底部间的张力差受到 $\Delta\gamma=\gamma_0-\gamma_{cmc}$的限制，它给出了肥皂膜的最大高度

$$z_{max} = \frac{2\Delta\gamma}{\rho g e}. \tag{13.10}$$

对于 $e=10\,\mu m$ 及 $\Delta\gamma=50\,mN/m$，z_{max}的数量级为 1 m，这正是在一些杂技表演中令人们惊喜的巨形肥皂泡的尺度.

13.2.3 老化

本章中我们已经提过肥皂膜与肥皂泡的一些表面特性，这里有一个看似平凡的推论：由于膜中的水分蒸发，膜会老化，不断变薄，变娇脆，然后破裂. 有证据说明蒸发是膜老化的主导机制：如果能避免肥皂膜或肥皂泡中水分蒸发(例如用钟把膜罩在饱和水蒸气的气氛下)，可以发现肥皂泡能持续存在异乎寻常长的时间，

如同化石一样(在下小节我们还会讨论这种奇异的状态). 然而,我们也察觉到了一种较慢的演化过程,此过程同膜的重力失水有关.

假定我们处理一个刚性肥皂泡(肥皂泡壁如同墙一样)的情况,则可用泊肃叶定律(方程(10.3))来描述这种变薄的现象. 单位膜宽的液体流出量可写为

$$Q \sim \frac{e^3}{\eta}\rho g. \tag{13.11}$$

根据流量守恒还可补充一个方程,它是由高度 $z \sim z+\mathrm{d}z$ 之间的物质分布得到的:

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = -\frac{\partial e}{\partial t}. \tag{13.12}$$

由此可得到函数 $e(z,t)$ 的演化方程

$$\frac{\rho g}{\eta}e^2\frac{\partial e}{\partial z} = -\frac{\partial e}{\partial t}. \tag{13.13}$$

方程(13.13)允许的第一类解是 e 为常数,即 $e=e_0$(e_0 为膜的初始厚度). 还可以找到第二类解,其形式为 $e(z,t)=f(z)g(t)$,于是发现,$f\mathrm{d}f/\mathrm{d}z = -g^{-3}\mathrm{d}g/\mathrm{d}t$ 必须是常数(此方程等号左边的项只是 z 的函数,右边的项只是 t 的函数),由此得到膜的雷诺(Reynolds)变薄定律:

$$e(z,t) = \sqrt{\frac{\eta z}{\rho g t}}. \tag{13.14}$$

此解导致在 $z=0$ 处(膜顶端)厚度为零,而膜的轮廓在顶部附近呈抛物线形. 在这一区域,给定 z 的厚度以 $1/\sqrt{t}$ 的形式缓慢减小,这个解直到 $e=e_0$(方程(13.13)的另一个解)处,也就是说,直到 $z(t)=\rho g e_0^2 t/\eta$ 处都是正确的. 膜的变薄区域与时间呈线性关系.

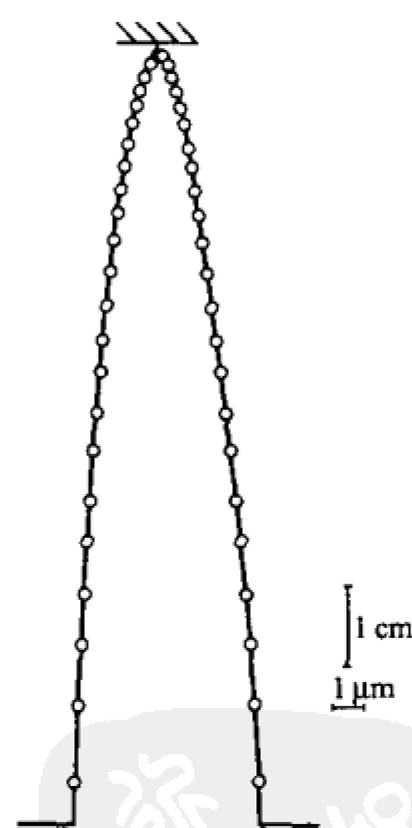


图 13.2 肥皂膜产生 15 min 后的轮廓:竖直标尺表示 1 cm,水平标尺表示 1 μm

图 13.2 给出了肥皂膜制备 15 min 后的轮廓,用实线描绘的

抛物线同 Mysels 给出的实验数据符合得很好[①].

还存在一些其他的失水机制. 例如,膜与支持它的框架相连接的边缘由于受拉普拉斯减压作用,将膜中液体抽吸向边缘,于是膜中间形成薄区,由于受到阿基米德浮力的推动,薄区升高. 在这些力的作用下膜内还会出现湍流,与此同时有液体重新流到膜的中心. 这种过程被称为边缘再生(marginal regeneration). 边缘再生也是膜失水过程的一种机制,但其规律比较复杂.

最后我们指出,雷诺变薄定律(方程(13.14))并不是普遍的规律. 有一些肥皂溶液可做成移动膜,对于这种膜的边界条件我们还很不清楚. 这种膜的轮廓不再呈抛物线形(膜崩溃得更为迅速),所发生的一切如同在自由界面上滑动一样[②].

13.3 黑 膜

我们已经看到,一个肥皂膜在重力场下是怎样失水的. 从方程(13.14)中可以看到膜面各处的厚度均会渐进地到达零,这不免使我们产生膜的老化过程是某种平稳过程的印象. 然而,这一印象受到了实际观察的双重反驳: 首先,在某一确定的厚度上膜会骤然间变薄;然后,膜又驻留在一种奇特、准透明(人们之所以称之为"黑膜",是为了增加对比度而在膜后边放上黑色的纸屏的缘故)和相当稳定的状态,这同通常认为肥皂膜只是短暂存在的看法明显矛盾. 我们将分析这些现象,并通过此一分析提供胶体稳定性的理论基础.

---

① 作者这里处理的只是肥皂膜的变薄问题,球形肥皂泡变薄处理起来要困难得多. ——编者注

② 读者可参看: Isenberg C. The Science of Soap Films and Soap Bubbles. New York: Dover, 1992. 书中对边界再生现象、移动膜以及黑膜都有生动的描述,并配有各种形状的肥皂膜(包括边界再生)的彩色照片. 同时,该书对本章中讨论的其他问题的物理概念也都有十分清晰的通俗介绍. ——编者注

13.3.1 范德瓦尔斯力

当肥皂膜的厚度变薄到 100 nm 的数量级时，范德瓦尔斯力再也不能被忽略了. 膜一侧的空气半空间受到另一侧的空气半空间吸引，这就是产生我们提到过的膜骤然变薄现象的原因. 原子 A 和原子 B 之间的范德瓦尔斯相互作用势具有 $V_{AB}=-C/r^6$ 的形式(其中 r 是二原子间的距离，C 是正比于二原子极化率的乘积 $\alpha_A\alpha_B$ 的常数).

分布在膜两侧的原子 A 同原子 B 的半空间相互作用势可通过所有元相互作用的求和(对图 13.3 定义的变量求和)得到：

$$E(d)=-C\rho_B\int_d^{\infty}\mathrm{d}z\int_0^{\infty}\frac{2\pi x\mathrm{d}x}{(x^2+z^2)^3},\tag{13.15}$$

式中 ρ_B 为介质 B 的密度，于是给出

$$E(d)=-C\rho_B\frac{\pi}{6d^3}.\tag{13.16}$$

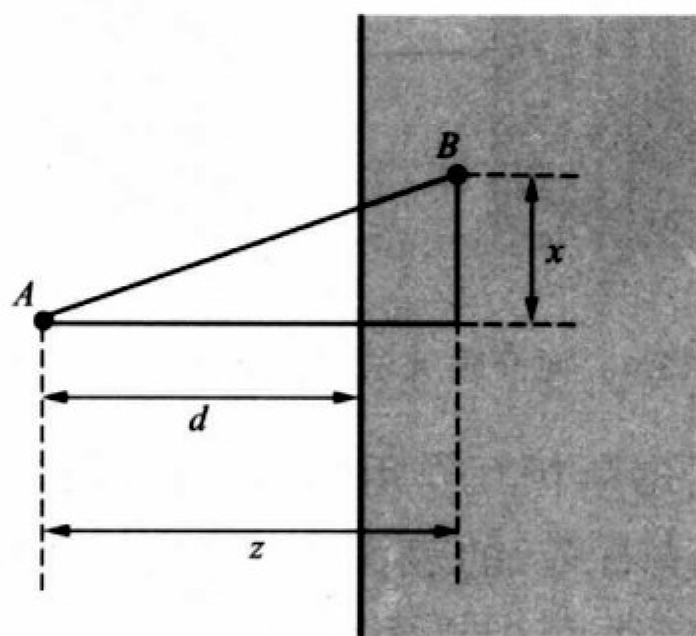


图 13.3　原子 A 与原子 B 所在的无限半空间的距离为 d

这一表达式在距离 $d\to 0$ 时发散. 下面我们求原子 A 被吸附到原子 B 的表面上的吸附能时，可将 $d=a$(a 为原子间距)代入上式.

应指出，我们这里的目的是计算一个半空间对另一个半空间

(有时是两个相同的半空间)的相互作用能 W. 把刚才的计算结果对介质 A 的薄层 $\mathrm{d}z$ 积分(图 13.4),很容易实现这一目的,于是有

$$W = \frac{\pi C}{6}\rho_A\rho_B\int_d^\infty \frac{\mathrm{d}z}{z^3}, \tag{13.17}$$

式中 ρ_A 是介质 A 的密度. 要计算的相互作用势可写成

$$W(d) = -\frac{H_{AB}}{12\pi d^2}, \tag{13.18}$$

此处 H_{AB} 叫做系统的 Hamaker 常数,它是空间内介质的极化率和密度的函数(数值因子 12π 的出现是历史上的原因造成的)①. H 不随能量变化,具有热能 k_BT 的数量级.

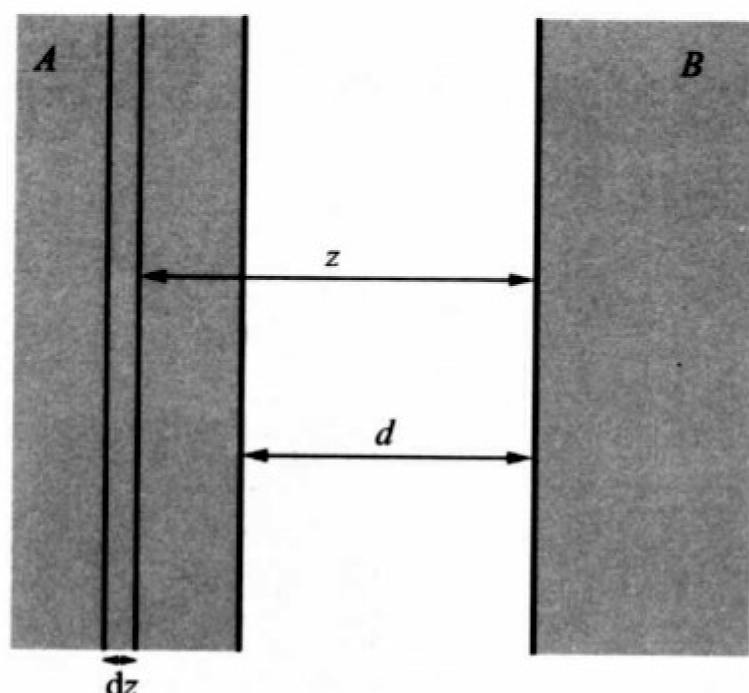


图 13.4 对介质 A 的薄层 $\mathrm{d}z$ 积分的示意图

在只有范德瓦尔斯相互作用时,从方程(13.18)出发可以对凝聚态物质(比如一块石蜡)的表面张力作出一个很好的估计. 如果切开这块石蜡,可产生两个界面(这样做,单位表面的能量代价为 2γ),也就是说,我们把两个半空间从相互接触($d=a$)分开到无穷远,于是有 $2\gamma\approx E(a)-E(\infty)$,结果可写为 $\gamma\sim H/a^2$. 这一结果非

① H.C. Hamaker 是 20 世纪 30 年代对理解宏观物体间相互作用力作出早期贡献的科学家之一. 为纪念他的贡献,将在宏观物体的范德瓦尔斯相互作用中出现的常数以他命名. ——编者注

常类似于第 6 章中讨论过的一个表达式[①].

如果图 13.4 中的介质 A 和 B 之间不是真空，则方程(13.18)的量纲形式不变，只是 Hamaker 常数发生改变. 如果仍回到 $A=B$ 的情况(如同一肥皂膜的情况)，Hamaker 常数为正(两个相同的半空间的唯一相互作用是范德瓦尔斯相互作用，相互吸引是必然的). 能量 E 在 $d=0$ 时为极小值，因此肥皂膜正好获得了变薄的趋势，而且膜越薄，相互吸引越强，变薄效应越有效. 这也就解释了当膜的厚度一达到范德瓦尔斯相互作用的力程(100 nm)时，会发生骤然变薄现象.

13.3.2 静电力

表面活性剂大多数都是离子型的. 肥皂膜变薄的过程中，相互接近的两表面都带有同符号电荷，另外，肥皂(也就是电荷)处在溶液中. 这样一来，在膜变薄的过程中，这些离子气越来越被压缩，就产生了反抗变薄的力，而使膜变得稳定. 我们这里想计算此力的力程.

第一步是考查一荷电的平板附近的电荷分布情况. 这些电荷至少是一些符号相反的荷电离子，它们是由插入溶液中的平板表面的电荷分离所提供的；然而更经常的是，这些相反荷电离子已经存在于溶液中. 在肥皂膜的情况下，这些符号相反的离子电荷一般是占多数的，用 c 表示它们的浓度，并假设所有离子都是单价的. 图 13.5 给出了这样的情况：若平板带负电荷，在它附近将观察到正离子过剩，形成所谓电双层(electric double-layer). 但是在溶液具有大的相对介电常量 ε_r(像水，$\varepsilon_r=81$)的情况下，吸引静电势控制不住离子热运动能，阳离子将在荷电平板附近游动，这样一来，静电双层将有所弥散，而在远离平板处，两种离子又恢复了平均浓度 c. 因而我们必须建立两种离子在平板附近的浓度分布的规律，

① 指(6.5)式后讨论表面张力系数时给出的 $\gamma\approx k_BT/2a^2$. ——编者注

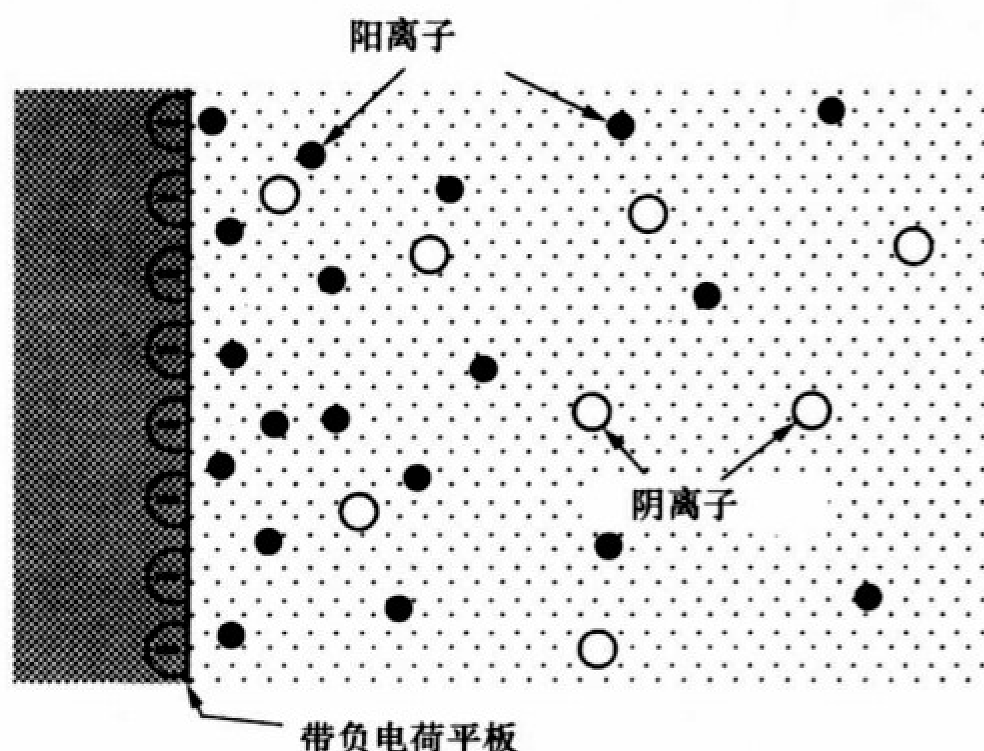


图 13.5　插入离子型溶液中的荷有负电荷的平板附近的阳离子(黑色)和阴离子(白色)的重新分布

并确定这一邻域的扩展范围. 用 $c_+(x)$和 $c_-(x)$分别标记与平面相距 x 处的阳离子和阴离子浓度,并假定静电相互作用可以用一平均静电势 $\Psi(x)$描写. 一个离子的势能根据电荷的符号可写成 $\pm e\Psi(x)$(e 是单位电荷),利用玻尔兹曼分布可给出离子的浓度

$$c_+(x) = c\exp\left(\frac{-e\Psi(x)}{k_\mathrm{B}T}\right), \tag{13.19}$$

$$c_-(x) = c\exp\left(\frac{e\Psi(x)}{k_\mathrm{B}T}\right). \tag{13.20}$$

泊松方程将电荷和电势联系起来:

$$\Delta\Psi(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}}, \tag{13.21}$$

此处 $\rho(x)$是体电荷密度,$\rho(x)=e[c_+(x)-c_-(x)]$. 将这些方程联立,我们得到了泊松-玻尔兹曼方程(简称 PB 方程)

$$l_\mathrm{D}^2\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2} = \sinh\Psi, \tag{13.22}$$

其中德拜(Debye)长度 l_D 的表示式为

$$l_\mathrm{D} = \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}k_\mathrm{B}T}{e^2c}\right)^{1/2}. \tag{13.23}$$

PB 方程有两个边界条件：(1) 无穷远零场条件，即在 $x\to\infty$ 处，$-\mathrm{d}\Psi/\mathrm{d}x=0$；(2) 在 $x=0$ 处，$\Psi=\Psi_0$（Ψ_0 为表面上的势）。如果只局限于弱场的情况（$\Psi_0\ll k_BT/e$），可将方程(13.22)线性化（德拜-休客尔(Debye-Hückel)近似[①]），线性化方程为

$$l_D^2\mathrm{d}^2\Psi/\mathrm{d}x^2=\Psi(x), \tag{13.24}$$

此方程满足上述边条件的解为

$$\Psi(x)=\Psi_0\exp(-x/l_D). \tag{13.25}$$

由上式可得出正负离子浓度 $c_+(x)$ 和 $c_-(x)$ 均按约化距离 x/l_D 的指数变化。在德拜长度上荷电平板对溶液中的离子分布有影响，因此它是电双层的厚度。在 l_D 以外，静电作用被掩盖或被屏蔽。人们通常称 l_D 为静电力的屏蔽长度，在我们感兴趣的问题中，此长度也决定了两个荷电表面的相互作用力程。此长度值主要由溶液中的离子浓度确定，但这种依赖很弱（以 $1/\sqrt{c}$ 的形式）。对于 $c=10^{-3}$ mol/l（在临界浓度下溶液的典型值），人们发现 $l_D\approx$ 10 nm；对于比前一溶液浓度高 100 倍的情况，此值为 1 nm.

人们已经证明了离子型溶液中距离为 d 的二荷电平板间的相互作用势能 W 与距离的关系。同势能 Ψ、浓度 $c_+(x)$ 和 $c_-(x)$ 一样，W 也遵从以下规律：

$$W(d)=W_0\exp(-d/l_D), \tag{13.26}$$

式中的 W_0 是单位表面的能量，也是表面势能 Ψ_0 的函数。此能量反映了平板之间的一种排斥作用（对于 $d\to\infty$，它取极小值）。如果使两平板相互接近，这就增强了对离子气的约束，由于熵的原因系统将会反抗这种接近。因此，人们不难明白，肥皂膜处在范德瓦尔斯力的变薄作用和静电力的变厚作用的相互竞争所达到的平衡态.

---

① 这是德拜(1884—1966，1936 年诺贝尔化学奖获得者)于 1918—1923 年与其学生休克尔在瑞士苏黎世高等工业学院研究强电解质溶液时引入的一个重要近似(Debye P, Hückel E. Physik Zeit, 1923, 24: 185)，由此得出的特征长度——德拜长度不仅是电解质溶液中而且是等离子体物理学的重要特征物理量. ——编者注

13.3.3 DLVO理论

20世纪40年代，苏联科学家Derjaguin和朗道以及荷兰科学家Verwey和Overbeek从方程(13.18)，(13.26)出发，各自独立地讨论了胶体的稳定性——胶体粒子离散尺寸为微米(例如乳胶和悬浮体)，文献中习惯将他们四人简称为DLVO.

这些物质的状态原则上是缓慢不稳定的，因为范德瓦尔斯相互作用有聚集液滴或聚集微粒的倾向. DLVO理论在某种程度上表明，电荷在界面上和溶液中的存在使我们能够阻止此类变化的发生. 肥皂膜实现了一种特别简单的胶体，因为它的边界是平的，此时液膜的总能量W等于方程(13.18)和(13.26)两项之和. 图13.6绘出了此能量随膜的厚度变化的情况.

值得注意的一点是，数量级为$1/d^2$的范德瓦尔斯吸引在长程和短程范围内同时控制了静电排斥，因此能量$E(d)$存在两个极小值：一个为在厚度约为德拜长度数量级处的局部极小值(次极小)，另一个是在很小的厚度处的绝对极小值(主极小). 当膜变薄时，可以落在局部极小值上，条件是势能势垒足够高，以至于不进入绝对极小值处. 一般而言，当德拜长度的数量级为10 nm(即离子浓度约为10^{-3} mol/l)以及表面势足够高(表面活性剂荷电)时，这种情况可以实现，此情况相应于图13.6中主曲线上$W=-w_0$处. 此时平衡厚度非常靠近德拜长度，这种状态正好就是黑膜态(即厚度远小于光的波长)，人们称之为普通黑膜.

如果往溶液中添加盐，静电相互作用受到屏蔽，则势能$W(d)$的一个极小值会变得越来越平，直至最后消失(这一演变绘于图13.6右下角的小图上，箭头所指之处). 在上述过程中，膜逐渐变薄，以至于最后两个表面几乎相碰. 这样出现的膜几乎是干的，其厚度达到了两个表面活性剂分子头对着头的程度. 幸亏分子头-头之间是硬球型排斥，所以膜还能维持存在(人们也观察到具有非离子型表面活性剂的这类膜)，这种态被称为牛顿黑膜(因为是牛顿

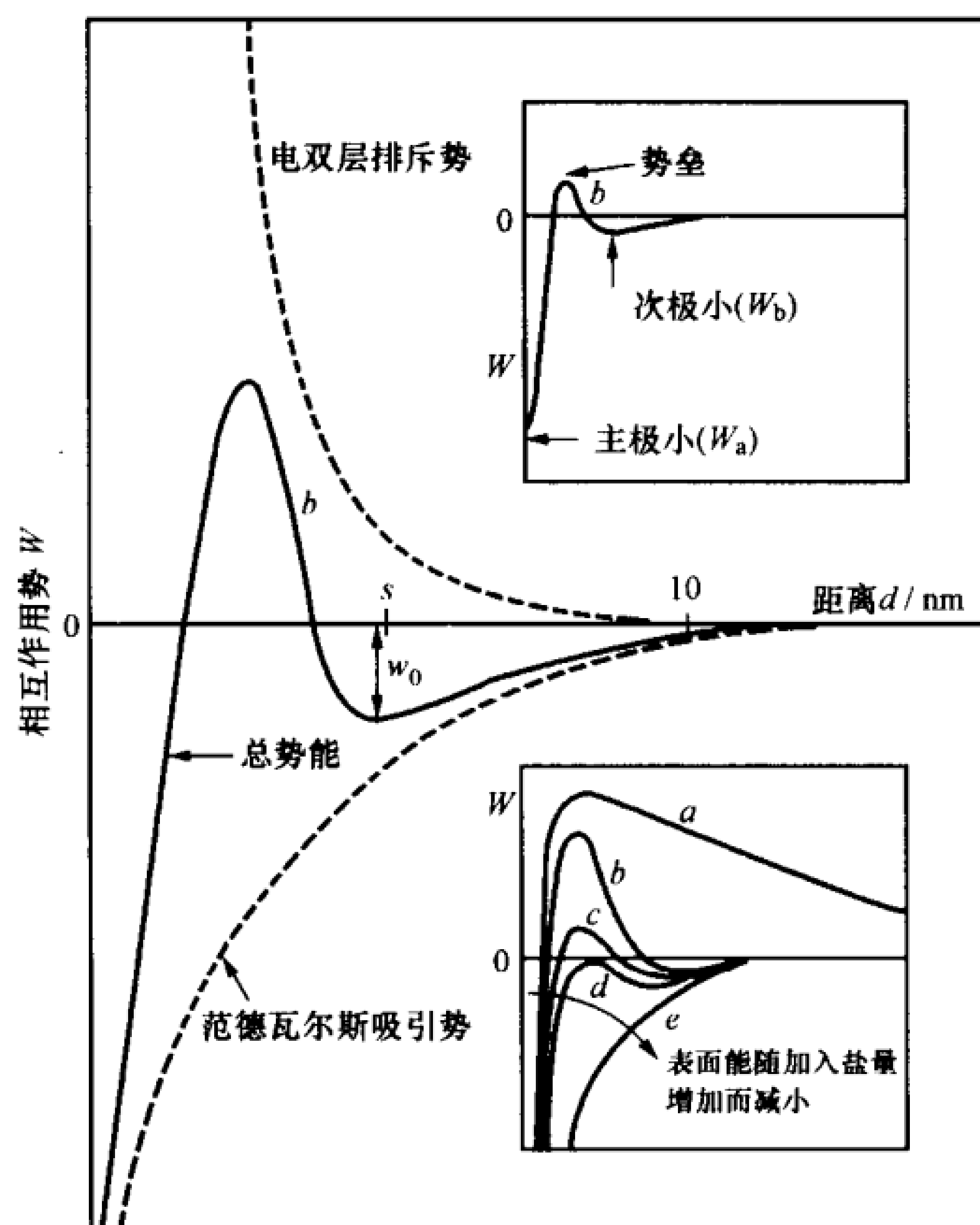


图 13.6 荷电肥皂膜的能量 W 与膜厚 d 的函数关系

图中分别绘出肥皂膜的静电排斥势能、范德瓦尔斯吸引势能以及此二势能之和即总能量 W 随着膜厚度 d 的变化情况；右上角的小图中特别标出了 W 的两个极小值.

和胡克首先观察到这种膜的).

牛顿在老化的肥皂泡上观测到了超透射带，并将之解释为：此带太薄，以至于难以扰动光的通过. 胡克从另一个角度考虑，认为这可能是出现了空洞；牛顿以一个空洞只能在膜上越长越大得体地反驳了胡克. 以后，Perrin[①]也思考过黑膜问题. 他区分了黑度

① J. B. Perrin (1870—1942)，法国物理学家，因对布朗运动的系统实验研究而获得 1926 年诺贝尔物理学奖. ——编者注

的多种不同等级，现在照相胶片的结构就是利用了这一道理．在膜很薄时把胶束堆垒起来，在范德瓦尔斯力的作用下，这些胶束一层层地被去掉，厚度将以阶梯状减小．每层的厚度确定一个黑度，随着层厚的减小，黑度变得越来越大．

参考文献

[1] Mysels K J, Shinoda K, Frankel S. Soap Films. London: Pergamon Press, 1959

[2] Taylor G I. Proc. Roy. Soc. (London)., 1959, 253: 313

[3] Culick F E. J. Appl. Phys., 1960, 31: 1126

[4] Israelashvili J. Intermolecular and Surface Forces. New York: Academic Press, 1985

[5] Everett D H. Basic Principles of Colloid Science. London: Royal Society of Chemistry, 1988



第 14 章　聚合物溶液

作为本书第二篇的最后一章，我们离开有关表面的讨论进入软物质的另一领域——聚合物. 聚合物涉及许多其他技术和科学（从材料通过农作物食品到生物学），但我们想将本篇的讨论内容严格限制在软表面范畴. 其实讨论聚合物也并没有离题，因为我们将会看到溶液中的聚合物也处于物质的离散态，而且对于它们的溶剂显示了特大的比面系数. 此外，聚合物在胶体科学中起着重要的作用，因为它们通过吸附于表面起到了稳定固体颗粒离散的能力（经典的例子是被水溶性聚合物阿拉伯树胶所稳定的墨汁）. 本章中，我们的主要目的是讨论溶液中聚合物链的性质，并从中得到某些结果[①].

14.1　理　想　链

14.1.1　聚合物的尺寸

聚合物是一种长链大分子，它以极大的数目重复一个化学基元（长度为 a）. 其中最简单的是聚乙烯，其重复的基元是 CH_2，长链的每一端带一个 CH_3 集团. 对于人工合成分子，聚合物的基元数目 N 可达到 10^5；而对于天然大分子，比如 DNA，这个数目可达到 10^9. 极为普遍的情况是溶液中聚合物的分子尺寸远小于分子拉直的长度 Na. 熵有利于无序状态的存在，最简单的模型是将一条链用一个无规行走体来表示. 为简单起见，我们设想无规行走是

① 本章所讨论的内容与本书第一篇第 4,5 章的某些内容有一定交叠，但讨论的角度和讲法不同. 如果读者认为自己已经全面掌握了这方面的知识，可以略去本章不读. ——编者注

在点阵上进行的，点阵上邻近两点的距离为 a(即基元的尺寸).

我们称 $\boldsymbol{R}$ 是从长链的一端到另一端的首末端矢量，$\boldsymbol{R}=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{a}_i$ ($\boldsymbol{a}_i$ 表示第 i 个基元矢量). 如果行走是无规的，每个基元的方向也是无规的，因此 $\boldsymbol{R}$ 的平均值为零. 如果基元的方向是互不相关的，首末端矢量的均方值等于

$$\langle \boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{R}\rangle = Na^2. \tag{14.1}$$

聚合物的尺度用上式的平方根定义，记为 R_0，因此有

$$R_0 = N^{1/2}a. \tag{14.2}$$

我们称尺度满足定义式(14.2)的聚合物为理想聚合物，也就是说，聚合物的尺寸以其基元数目的 1/2 次方增加. 如果 $N=10^5$，$a=2\ \text{Å}$，则有 $R_0=60\,\text{nm}$.

14.1.2 熵弹簧

如果期望建立理想链的热力学，则应该计算它的熵. 首先，我们考虑一维无规行走，以方便熵的计算. 设行走体在一直线上走了 N 步，步幅为 a，前后两个方向是等几率的，用 $x=na$ 标记它的位置. 如行走体在一个方向上走了 $(N+n)/2$ 步，在相反方向上走了 $(N-n)/2$ 步，经过 N 步后到达 x 点的所有可能方式的数目 $W_N(x)$ 便可写成

$$W_N(x) = \frac{N!}{\left(\dfrac{N+x/a}{2}\right)!\left(\dfrac{N-x/a}{2}\right)!}. \tag{14.3}$$

对于很大的 N 以及比 Na 小的 x，可以将斯特林(Stirling)公式 $\ln(N!)\sim N\ln N-N$ 代入方程(14.3)，于是给出

$$\ln W_N(x) \sim -\frac{x^2}{2Na^2}, \tag{14.4}$$

此处只保留了与 x 相关的项. 现在考虑三维的情况，把行走在三个轴(每个轴有两个方向)上分解，这样一来，N 步后到达位置 $\boldsymbol{R}(x,y,z)$ 的几率即为

$$W_N(\boldsymbol{R}) \sim W_N(x)W_N(y)W_N(z), \tag{14.5}$$

由(14.4)式推出

$$\ln W_N(\boldsymbol{R}) \sim -\frac{3\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{R}}{2Na^2}. \tag{14.6}$$

最后由玻尔兹曼公式推得熵

$$S(\boldsymbol{R}) = -\frac{3k_B\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{R}}{2Na^2}, \tag{14.7}$$

相应的自由能 $\mathscr{F}_s$ 可写成

$$\mathscr{F}_s = -TS = \frac{3}{2}k_BT\frac{\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{R}}{Na^2}. \tag{14.8}$$

此自由能在 $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{0}$ 处取极小值(最可几的位形). 如果长链两端点的距离比零大,此能正比于距离的平方,这恰是弹簧的经典谐振子定律! 我们拉住两端点就可以拉长这一分子弹簧(最近,人们借助原子力显微镜实现了这样的单分子实验[①]). 如果 f 是拉力(图14.1),则有

$$f = \frac{d\mathscr{F}_s}{dR}, \tag{14.9}$$

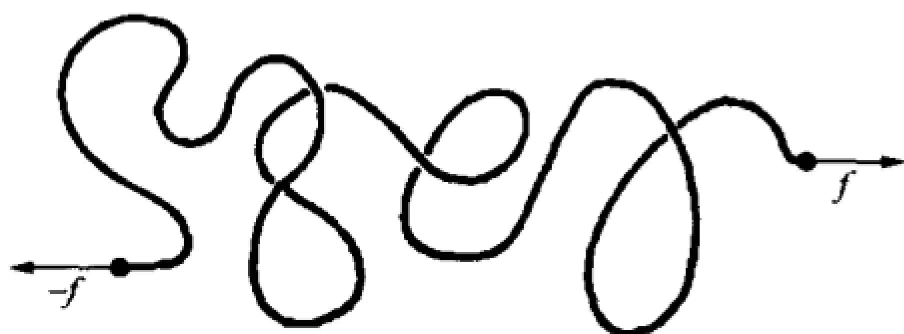


图 14.1 受两端点处拉力 f 的作用而被部分调整了的理想链

由此推出这个弹簧的伸长公式:

$$R(f) = \frac{Na^2}{3k_BT}f, \tag{14.10}$$

即伸长正比于作用力(胡克定律),而反比于温度. 温度越高,弹簧的劲度系数越大,因此被命名为熵弹簧. 力使趋于无序的聚合物变

① 详见本书第 25 章的叙述. ——编者注

得有序,温度越高,熵恢复无序的作用越强.(这同箱中的理想气体类似,温度愈高,反抗压强的作用愈大.)

我们还可以用标度律推导方程(14.10),这样可求出长度 R. 令聚合物的尺寸为 R_0,期望 R 是 f 和 k_BT 的函数(因为恢复力是熵),还期望它的解有如下形式:

$$R(f) \sim R_0\left(\frac{fR_0}{k_BT}\right)^{\alpha}. \tag{14.11}$$

这里,我们在求解时遵循如下规律:上式比例关系的右边为量纲一的变量 fR_0/k_BT 的幂次方形式,在弱力极限下这是一个合理的假设;此外,方程(14.11)还具有满足 $R(0)=0$ 的性质.仍然采用标度假设(因为所有基元都是相互独立的,每个基元在力 f 的场中可以随机微小地改变方位),则可期望

$$R(f) \sim N. \tag{14.12}$$

利用方程(14.2),不难得出方程(14.11)中的 $\alpha=1$. 这样,恰好可给出方程(14.10)(只差一个常数因子).

14.1.3 短程关联

上面引入的无规行走的假设可能显得太粗糙了,因为我们知道,长链上的基元并不是互相独立的,而是通过键角(记为 β)两两相互联系的.下面将证明,这种关联是短程的,并不影响链的理想性.

首先引入链的驻留长度 l_p,在这一长度上基元保持其指向(方位)不变.对于无规行走体,这一长度等于所定义的步长 a;对于一条直链,此长度等于 Na(即链的总长度).在 l_p(或小于 l_p)的尺度上,链可视为刚性的,于是有

$$l_p = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{a}_i \cdot \frac{\boldsymbol{b}}{|\boldsymbol{b}|} \right\rangle, \tag{14.13}$$

式中用 $\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}/|\boldsymbol{b}|$ 表示第 i 个基元在参考基元 $\boldsymbol{b}$ 方向上的投影.在基元间以同一键角 β 相连接的情况下,驻留长度很容易计算出

来：$l_p = a + a\cos\beta + a\cos^2\beta + \cdots$，即

$$l_p = \frac{a}{1 - \cos\beta}. \tag{14.14}$$

如果 $\beta=0$(刚性链)，相关长度发散. 对于 β 的有限值，人们发现 l_p 等于 a 的某一倍数；比值 l_p/a 等于这样一些基元的数目，在这些基元上记忆了链中某一基元的方位. 通常此数远远小于 N，这就保证了这种基元间关联的定域特点. 最后人们可以计算出链的尺寸. 确实，$\langle \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{R} \rangle$ 的计算涉及标量积 $\langle \boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{a}_j \rangle$ $(i, j = 1, 2, \cdots, N)$ 的计算，即计算一些基元在其他基元上的投影. 计算技巧在于把这一求和写成下面的形式：

$$\langle \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{R} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{a}_i \cdot (\boldsymbol{a}_i + \boldsymbol{a}_{i+1} + \cdots) \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{a}_i \cdot (\boldsymbol{a}_i + \boldsymbol{a}_{i-1} + \cdots) \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{a}_i \right\rangle, \tag{14.15}$$

于是得出

$$\langle \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{R} \rangle \approx 2Nal_p - Na^2. \tag{14.16}$$

再利用方程(14.14)可得

$$R_0 \approx N^{1/2} a \left(\frac{1 + \cos\beta}{1 - \cos\beta} \right)^{1/2}. \tag{14.17}$$

因此，尽管考虑了基元之间方位的关联，但这一关联仍然保持了链的理想特性($R_0 \approx N^{1/2} a$). 与不考虑关联的结果相比，唯一的变化是基元长度被一个与 β 有关的因子约化了.

14.2 Flory 链

对理想链模型，一种可以马上作出的合理批评是在无规行走过程中容许聚合物自相交. 假如比起长链的基元之间的接触来，溶剂更有利于长链基元与溶剂(通常称为良溶剂)接触，那么人们可期望此时链比方程(14.17)所预言的值要长，于是说溶剂膨胀

了链.

禁止聚合物自相交叉的约束称为排除体积相互作用.当相邻基元之间的关联有差别时,此相互作用的力程是不确定的.从一给定的基元出发,聚合物在驻留距离 l_p 和末端之间的范围内仍允许自相交,这使我们感到处理这一问题的困难.如果聚合物退化为一维链(对于被限制在纳米数量级的间隙中的聚合物,这种情况不久就会实现),此问题却很容易解决.于是,排除体积相互作用使聚合物得以伸展,其尺寸等于 Na(我们注意到,此时链失去了理想性质).这个例子使我们清楚地看到,排除体积产生的结果依赖于聚合物所在的空间的维数 D.空间维数越大,场所越大,排除体积相互作用的重要性就越小.

Flory[①]的简化理论使我们明确了聚合物的尺寸受排除体积相互作用的支配.聚合物链的尺寸记为 R(R 是未知的),在此链中基元的平均浓度可写成

$$c=\frac{N}{R^D}, \tag{14.18}$$

这里 D 是 Flory 指数.体积排除的排斥作用正比于此浓度的平方(因为它给出了两个基元相遇的几率).可将单位体积的相应排斥能写成

$$\mathscr{F}_r/R^D=k_BTv(T)c^2, \tag{14.19}$$

式中 $v(T)$ 在所有体积中是相同的,被称为排除体积参数.此参数随温度变化,特别是因为人们期待在低温下基元的聚集(例如通过范德瓦尔斯吸引),也就是说,基元-基元相遇优先于基元-溶剂相遇(人们称之为不良溶剂).在我们感兴趣的情况(良溶剂的情况)下,对 v 的一种很好的近似由 a^D 给出,因为这个量是在每个基元周围禁止其他基元存在的体积.

① P. J. Flory(1910—1985),美国高分子物理与高分子化学家,1974年诺贝尔化学奖获得者.他在高分子物理化学方面的贡献几乎遍及各个领域.他既是实验家又是理论家,是高分子科学理论的开拓者和奠基人之一.——编者注

把熵和排除体积的贡献都考虑进来,最后可得到一个单链的自由能表达式:

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_s + \mathscr{F}_r = k_B T \frac{R^2}{Na^2} + k_B T N^2 \frac{a^D}{R^D}, \quad (14.20)$$

由此可得出 Flory 半径 R_F,即链的平衡半径,也就是使 $\mathscr{F}$ 取极小值的半径:

$$R_F = N^{3/(D+2)} a. \quad (14.21)$$

这个紧凑的公式奇妙地描述了聚合物链在一维、二维和三维时所发生的一切. 在一维情况下,Flory 半径简单地等于拉直链的长度(即 $R_F = Na$),正如前面所看到的. 在二维情况(图 14.2)下为 $R_F = N^{3/4} a$,由于排除体积效应,链明显地被膨胀. 如果一个儿童像无规行走者一样迷失在森林里,他完全有理由在走过的地方留下石块,以使他的行程是自回避的(即不再重复已经走过的路途). 这样,为了走出森林(大小为 R),他只需要走 $(R/a)^{4/3}$ 步,而不是不留下石块时的 $(R/a)^2$ 步. 对于 $R = 1$ km 和 $a = 1$ m,他只需走 10 000 步,而不是 1 000 000 步,就可走出森林,找到归途.

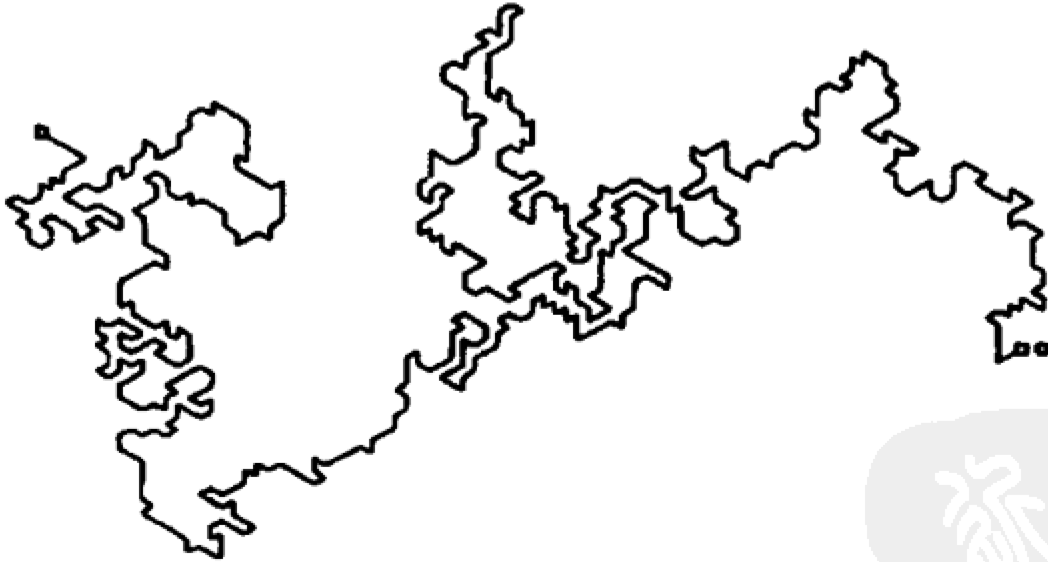


图 14.2 二维自回避无规行走体的数值模拟

1999 年,J. Rädler 所作的利用阳离子脂类双层上吸附 DNA 的实验,证明了 DNA 分子的半径以组成它的碱基对的数目的 3/4 次方增加. 图 14.3 给出了他的实验结果.

在三维情况下,(14.21)式给出的 Flory 指数等于 3/5,也同实

验符合得很好.一条链相对于其理想状态被溶剂轻微膨胀时的比值 $R_F/R_0=N^{1/10}$,对于 $N=10^5$,此比值约为 3.

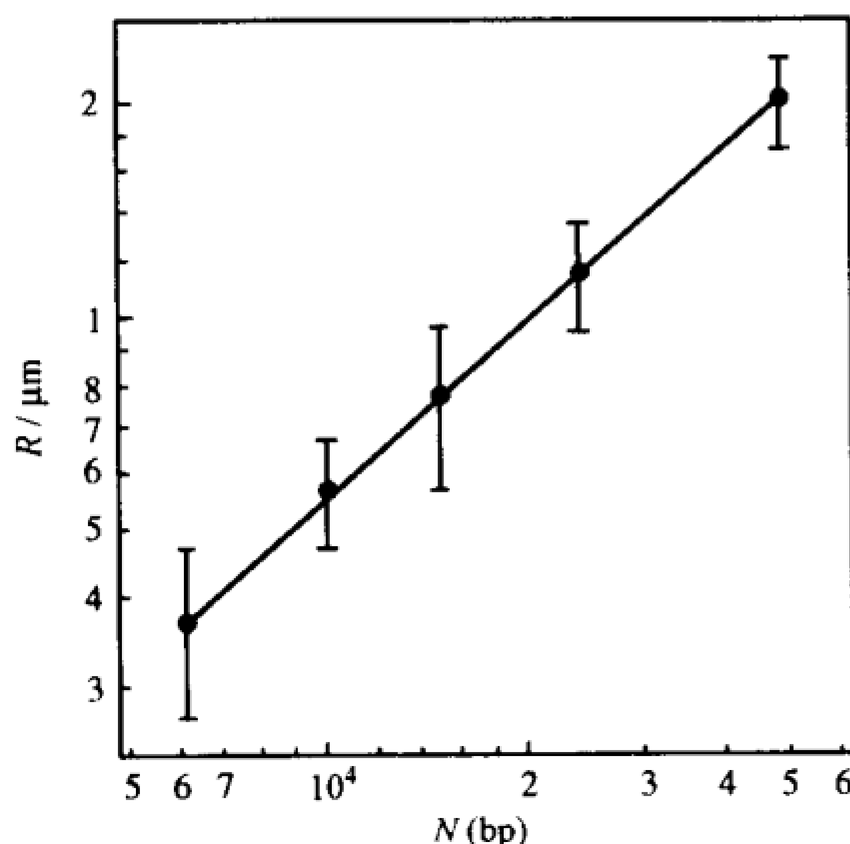


图 14.3 约束成二维的 DNA 链的尺寸 R 是组成其碱基对的数目 N 的函数
此直线的斜率为 0.78,非常接近于 3/4,即二维 Flory 链所期待的值.

作为总结,我们有以下两点说明:

(1) (14.21)式可用来计算一个重要的量,称之为交叠浓度 c^*,从此浓度起,链与链开始相互穿插.此浓度是在整个溶液中每个 Flory 球有 N 个基元的浓度,即 $c^*=N/R_F^3$.更经常被提到的是相应的聚合物的体积浓度 ϕ^*,利用方程(14.21)和基元的体积 a^3,可得到

$$\phi^* = N^{-4/5}. \tag{14.22}$$

这一浓度通常特别小(在 $N=10^5$ 时 $\phi^*=10^{-4}$),然而溶液的性质,特别是其流变学性质,在浓度达到 c^* 时将以奇特的方式变化.此时黏性极大地增加,这是因为使溶液流动必然要解除链之间的相互缠结,而溶液则在阻止缠结的解除.我们称浓度高于 c^* 的溶液为亚浓溶液.

(2) 如果溶剂是不良溶剂,长链将塌缩于自身.塌缩链尺寸的

数量级很容易被推导出来. N 个基元组成一个紧凑的球状集团，其体积就等于 Na^3，由此得出

$$R = N^{1/3}a. \tag{14.23}$$

由塌缩链到膨胀链的转变(如在温度升高或改变溶剂时)会引起长链分子体积的巨大改变. Flory 链与塌缩链体积的比值 $R_F^3/R^3 = \sqrt{N}$，因此对于 $N=10^4$，此比值为 100.

14.3 其他状态

14.3.1 聚电解质

大部分水溶性聚合物都是聚电解质，即荷电的聚合物水溶液(为简单起见，考虑聚合物的每一基元带一个电荷 e). 在无盐的情况下，静电相互作用不受屏蔽，因而链在基元间的静电排斥作用下舒展开来. 链的自由能等于熵致项(它反抗链的扩展，见方程(14.8))与静电项的和，静电项正比于电荷量的平方，反比于链的尺寸 R(未知量)：

$$\mathscr{F} \sim k_B T \frac{R^2}{Na^2} + \frac{(Ne)^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r R}. \tag{14.24}$$

链的平衡尺度由自由能取极小值给出，相应的值为

$$R = Na(l_B/a)^{1/2}, \tag{14.25}$$

其中 l_B 是 Bjerrum 长度(我们在第 12 章中讨论表面活性剂的溶解度时已经碰到过这个特征尺度). 一条荷电很多的聚电解质链会被完全拉直，并采取棒状结构. 如果考虑到电离一般只是部分地发生在链上的事实，还可以做更细致的讨论. 假定 f 是荷电基元所占的比例，上面的结果会发生微小的改变，链将产生一个缩短因子 $f^{2/3}$，但是 R 随 N 变化这一主要结论并不改变.

凝胶体的链之间按照形成固体结构的方式相互连接，这种网状结构的两节点间的基元数 N 的典型值等于 100. 这样的链在水

中溶解时从理想链变成拉长链，会产生一个膨胀因子$\sqrt{N}=10$，即体积改变1000倍. 1 cm^3 的干凝胶体因此具有吸收 1 dm^3 水的奇异性质(此性质已被用于制造短睡裤等易吸水的纺织品).

还应指出，由于具有可被拉长的结构，聚电解质的浓度 c^* 特别低，我们有 $c^*=N/R^3$(此处的 R 由方程(14.25)决定)，相应的体积浓度为

$$\phi^* \approx 1/N^2. \qquad (14.26)$$

与良溶剂溶液情况的体积浓度(方程(14.22))相比，随着 N 的增大，此体积浓度减小得特别快. 这一性质在工业上非常有用，因为很便宜的一点聚电解质固状粉末就可很大程度地改变水溶液的流动性.

14.3.2 凝胶

凝胶是一种由聚合物链通过节点相互连接而形成的网状结构，即一种三维的渔网. 网的节点或者是物理的，或者是化学的. 区别这两种情况的特征量是键力. 与第一种情况(物理凝胶)对应的键是弱键(例如范德瓦尔斯键或氢键)，通过调节温度或 pH 值，能以可逆的方式实现溶液的液化或固化. 同很多凝胶性食品一样，果酱是物理凝胶的一个很好的例子，其基础组分是一种多糖酶——果胶(即一种阳离子聚电解质). 果胶的凝结是在二价阳离子(例如 Ca^{2+})存在时实现的，这种离子可保证链之间实现静电连接. 对应于第二种情况(化学凝胶)，链之间是共价键连接，此种连接可同温度剧烈升高产生的力相对抗. 标志性的例子是19世纪中叶固特异(C. Goodyear)所发明的橡胶的硫化[①]，即把一种自然的聚合物液体——橡胶树的浆液(或称为橡胶浆)同硫(它可保证桥接聚合物链)一起煮沸，就得到了黑色橡胶.

---

① 固特异(1800—1860)，美国化学家. 他于1839年首先通过实验制成天然橡胶，其工艺方法至今仍在应用. ——编者注

凝胶的主要特性是弹性. 它们的合成意味着块状胶连的结构越来越大,直到胶连成一个整体,这是以连续方式连接样品中相对的两个面的首要途径. 在合成过程中,液体的黏性发散,弹性模量出现并连续增长,而凝结仍在继续. 如同铁磁-顺磁相变一样,溶胶-凝胶(sol-gel)转变也是一种临界现象,它表现出同其他相变的相似性. 在此情况下,表现临界性质的是网状连接,它是一种几何属性,而磁性相变情况时表现临界性的是磁感应强度那样的热力学量.

14.3.3 "活的"聚合物

最后一种"聚合物"态是在许多洗发剂中观察到的. 尽管这些洗发剂主要由水和肥皂的混合物构成,人们经常会观察到洗发剂是一种非常黏稠的液体(通常称为化妆凝胶). 此一现象与表面活性剂构成的一类聚集体有关,这类聚集体主要由巨型胶束形成. 巨型胶束也称做蠕虫状胶束,它是一个表面活性剂分子的柔性亲油尾部堆积于内部、分子的亲水头组成周边的长圆柱. 由于组成胶束的表面活性剂分子之间的连接很微弱,它也被称为脆弱大分子. 又因为这些结构能够自行断开或自行连接,所以人们也称之为"活的"聚合物. 这种结构的尺度并不固定,其平均值由以下两种相互对立效应的平衡所确定: 第一种效应是蠕虫状胶束为使其端部效应极小化而力图变长. 这是因为表面活性剂聚集体采取了柱形这种曲率介于平板与球状胶束的形状后,其端部曲率为其他部位曲率的两倍,因而带有多余的曲率能. 第二种效应是熵效应阻止胶束尺度加大. 这是因为在把分子接纳在聚集体内后,增加了分子的有序度,从而会牺牲系统的一部分熵. 这两种效应达成的互相"妥协"决定了胶束的平均尺度.

当端部的能量增大(典型值为 $20\,k_{\mathrm{B}}T$ 或更大),蠕虫状胶束的尺度可达到几微米(相对于组成它的分子尺度,这是一个巨大的数值). 在这些条件下,如同在亚浓溶液中的聚合物所发生的那样,这

些巨型胶束相互缠结得很厉害，并表现出很高的黏性. 与亚浓溶液中的聚合物系统的主要差别是，这些巨型胶束有可能自行割断和自行连接，这些割断和连接所产生的后果正成为现今深入开展研究的课题.

参考文献

[1] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1979
[2] Porte C. In: La Juste Argile. Paris: Editions de Physique, 1995
[3] Witten T A. In: La Juste Argile. Paris: Editions de Physique, 1995



第三篇

软物质物理学的若干研究领域

——自组织、膜、胶体、电流变液、生物大分子及其他

前　言

在本书第一篇中，我们讨论了软物质的总体特性、结构形式和研究方法.而且特别对聚合物溶液的特性和胶体聚集体的分形性质作了深入的分析.在第二篇中，我们系统地探讨了软物质表面和界面物理，并对胶体稳定性、表面活性剂聚集体作了简明清晰的介绍.作为本书的第三篇，如篇名所示，本篇将向读者介绍软物质物理学研究的其他若干领域.

本篇共 12 章.第 15 章将系统论述软物质的自组织行为和自组织机理，并特别注意介绍软物质自组织和自组装问题的科学意义和其在技术应用方面的作用.第 16 章将讨论软物质聚集的模型研究.第 17 章将介绍膜泡形状的液晶弹性模型，讨论如何从 Helfrich 自发曲率(spontaneous curvature)弹性模型解决红血球正常形状和病态形状，以及如何从液晶模型研究实验中发现的多种螺旋膜结构.第 18～20 章将集中讨论胶体系统，其中第 18 章从总体上讨论胶体物理的基本问题和研究方向，第 19 章给出研究悬浮体输运性质的理论方法，第 20 章介绍通过胶体颗粒沉降实验研究软物质粒子间热力学作用力的新结果.20 世纪 90 年代兴起的研究热潮使得人们对电流变液(electrorheological fluid，简称 ERF)这种特殊的胶体系统有了大量新知识，而且最近制备的新型电流变液有可能使电流变技术达到实用阶段.第 21 章将全面讲述电流变液研究所得到的这些新知识，特别是电流变液机理.第 22 章则集中对实验发现的三种至为重要的电流变效应进行理论探讨.本书第二篇中的第 13 章曾经详细地研究过单个肥皂泡的生成和破裂，本篇的第 23 章将介绍大量肥皂泡的集合体——泡沫在二维情况下的统计性质.蛋白质折叠和 DNA 单分子力学的研究是

当前物理学和分子生物学结合的重要研究前沿,第 24 章和第 25 章将分别介绍这两个方向的新进展.颗粒物质是一个古老而又年轻的研究领域,按道理说它是固体颗粒离散系统,不应该属于软物质的范畴.然而,这种系统表现出来软物质“小刺激、大响应”特性和它“看似平常觅理难”的研究现状吸引了不少软物质研究工作者的注意,主要国际期刊亦将之列入软物质范畴.为此,第 26 章将以“颗粒物质物理导论”为题,向读者介绍这个特殊的研究领域.



第15章　软物质的自组织[①]

在本书的第1章中曾经对软物质自组织问题作过概括性的介绍.由于自组织现象的丰富多彩和其形成的复杂性,对软物质自组织的研究已经成为跨物理、化学、生物学等基本学科的综合课题.本章将对软物质自组织现象及其形成的规律作较为系统的介绍.

人们首先会问,软物质的自组织的最基本特点是什么?它与硬物质的自组织相比有什么不同?

物质的各种相互作用决定了自然界丰富多样的物质结构及其行为,有简单的,也有复杂的.通常我们认为物质结构的简单和复杂程度是由物质本身相互作用竞争的复杂因素来决定的.随着系统相互作用复杂程度的增加、对抗力的出现以及由此产生的能量竞争导致系统出现失措(frustration)行为,系统的自由度很难得到同时满足,系统相应的状态往往出现多种可供选择的方式,分别对应于不同但相近的基态能量.因此失措的出现导致能量地形凹凸不平,在某一条件下,系统会择优地选取能量最低的状态,但也有可能出现在能量相对高些的亚稳态.如果物质是软的,易于在热涨落和外界影响下发生结构的变化,那么,决定物质结构的因素将会变得更复杂,仅仅有相互作用还不能决定物质结构的最后状态.原因是对于软物质,动力学效应和熵效应将起不可忽视的作用.因此,软物质的自组织行为将比通常的硬物质自组织更为复杂,这也是许多软物质复杂的自组织难以理解的原因.日常许多材料以及生命物质都是通过自组装、自组织得到的.动力学效应和熵效应常

---

① 本章由南京大学物理系马余强撰写,曾刊登于《物理学进展》第22卷第1期(2002).撰写人感谢冯端院士的鼓励和支持.本文曾得到国家自然科学基金的资助.

常克服复杂相互作用产生的失措所引起的拓扑缺陷等,以辅助自组装、自组织过程顺利进行. 由于动力学效应和熵效应的存在,自组织形成的结构转变不仅包括熵致相变,还包括流致相变和场致相变等动力学相变. 最后何种相变出现,依赖于在自组装/自组织转变过程中究竟是熵还是动力学效应起主要作用.

本章将对软物质自组织的这些基本问题,分为7节叙述. 在15.1节对软物质的基本类型作一简要概括后,依次在后面的3节中就软物质趋向有序的特征、软物质的自组织形式、控制和设计自组织形貌的途径进行讨论. 鉴于相分离是软物质自组装或自组织过程的支配因素,我们在15.5节和15.6节将分别介绍复相分离的热力学和复相分离的动力学规律. 在最后一节中,将就软物质自组装和自组织研究的现状和迫切需要解决的问题提出一些看法.

15.1 软物质的基本类型

顾名思义,软物质是一类柔软的物质[1],与固体硬物质相比,其形状容易发生变化:一方面,容易受温度的影响,熵作用特别重要,而熵是刻画系统有序程度的物理量,因此软物质相有序程度的改变特别明显;另一方面,容易受外力的影响,其结构或聚集体在外力作用下会发生奇特的变化,从而有可能导致材料性质发生根本的变化. 这些特性决定了软物质在生物、化工技术和日常生活中具有重要的应用前景. 软物质的特点是在外界(包括温度和外力等)的微小作用下会产生显著的宏观效果,所谓"小的影响引起大的响应"是软物质体系的基本特征[2]. 实际上,这种微弱的作用会带来强烈变化的后果在日常生活中非常普遍,如在墨汁中加一点阿拉伯胶就能使之稳定时间大大延长,一点红卤就能使豆浆变成豆腐,几滴洗洁精会产生一大堆泡沫,一颗纽扣电池可以驱动液晶手表工作几年,等等[2]. 在外界作用下软物质结构之所以发生根本的变化从而导致奇特的效果,表明通常所指的软物质是有其内部

结构的. 人们也通常用复杂液体或结构液体来表示软物质，说明软物质在其柔软的背后存在着复杂的、有结构的特性. 软物质大多来自于有机物质，其结构常常介于固体和液体之间，虽然从宏观尺度看不像晶体结构有周期性，从原子、分子尺度看也是完全无序，但在介观尺寸下存在规则的结构. 软物质表现出与固态和液态不同的特性在于介观尺度下这种有序结构的出现：一方面，决定流体的热涨落和动力学相互作用支配着系统的行为；另一方面，在介观尺度下受约束的结构显示出类似于固体的行为. 它们共同的作用支配和操纵了软物质独特的性质. 简单液体并不属于软物质范畴，其原因是这类液体在任何条件下不会形成一定有序程度的结构，从而也很难在外界作用下引起结构的变化而导致性质的变化. 一般说来，对于两种以上物质组成的混合物材料，有可能在自身或外界作用下形成某种特定的结构. 对于由一种物质所组成的软物质，其组成分子必须具有某种特定的结构或功能——所谓超分子，例如液晶分子和一些表面活性剂以及生物大分子等. 实际上，与简单液体相比，除了简单液体所特有的平移自由度以外，软物质至少还有一个或更多的其他自由度，例如对于高分子聚合物，会出现附加的构象自由度，而对于液晶，则存在附加的取向自由度. 因此，这些分子由于附加自由度引起自身可以通过自组装，最后形成附加自由度为有序的结构. 然而这种附加自由度存在产生的作用(如构象熵或取向熵)与其他相互作用竞争往往使得软物质结构研究变得非常复杂. 常见的软物质有高分子聚合物、液晶、胶体、乳状液和超分子材料(如两亲分子)以及一大类生命物质等[3]. 由于材料中超分子或大分子材料的聚集或自组装，常常形成各种有序程度不同的结构，显示出许多独特的功能. 软物质由于各种复杂的有序结构的形成使得系统性能发生很大变化，如油水系统加入两亲分子将大大改善这类系统的流动和浸润特性. 下面将列举一些常见的软物质体系.

15.1.1 聚合物

聚合物是一些简单的反应性碳氢化合物单体通过重复多次聚合反应而形成的长分子链结构.聚合物一般由很大数目(如 10^2～10^5 个)的结构单元组成,每一结构单元相当于一个小分子.这些结构单元可以相同,也可以不同,如当 A,B 两种不同单体构成的聚合物子链(链长数分别为 N_A 和 N_B)以共价化学键相连时,会形成嵌段共聚物 A_fB_{1-f},这里 $f=N_A/(N_A+N_B)$.由于聚合物包含很多结构单元,因此,结构单元间的复杂相互作用焓以及聚合物链因附加自由度引起的构象熵之间的相互竞争决定了高分子链复杂的构型.同时,高分子聚合物溶液由于流动性导致的动力学行为使得高分子系统成为极富挑战的研究对象.不同的高分子聚合物常常互不相溶,在一定条件下不同聚合物一般要发生相分离.但如果由 相分离材料构成的嵌段共聚物(如A_fB_{1-f}),因不同聚合物的共

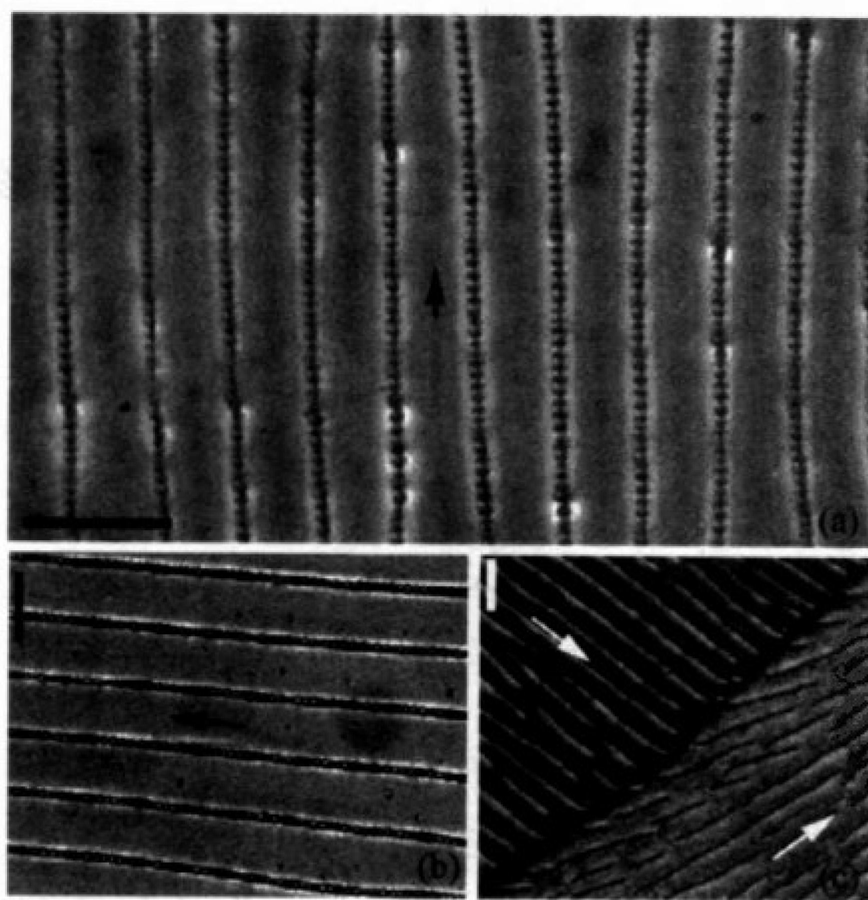


图 15.1 硅油胶体分散在液晶中形成高度有序的长链[6]

(a) 液晶 98%,硅油 2%,长链宽为 50 μm;(b) 液晶 98.4%,硅油 1.6%,长链宽为 35 μm;(c) 通过衬底形成不同方向的长链:液晶 98.4%,硅油 1.6%,长链宽为 60 μm.

价连接抑制了宏观相分离，从而出现微观小尺度下的畴区（图1.1）或条纹结构[4]（图 15.1）. 不管怎样，这些条纹的花样结构取向常常是无规的，如何形成有很好取向的层状或其他高度有序的结构，从而实现有用的器件是材料设计的一个重要问题.

15.1.2 胶体

胶体系统通常被认为是由某类物质构成的微小颗粒分散在另一类溶液中. 颗粒的尺寸一般在几纳米到微米之间，有球状、柱状或其他形状. 这样的颗粒比原子的尺度大很多，使得量子效应并不重要，但同时其尺度又足够小，在常温下可以出现布朗运动，从而不会在引力的作用下很快沉淀. 胶体系统广泛存在于自然界，它们可以是固体颗粒在溶液中（如颜料）、一种液体在另一种液体中（如牛奶）或固体颗粒在气体中（如烟雾）. 20 世纪初开始的第一个关于胶体的实验表明胶体粒子分散在溶液中的行为很像理想气体. 人们知道通过胶体形成晶体的一个最著名的例子是珍珠蛋白石，蛋白石由规则堆积的二氧化硅粒子组成，其晶格粒子间距大约为光波长，由此而产生的光学相干效应形成蛋白石丰富而美丽的颜色. 实际上，胶体系统的相行为研究[5]是一个重要的技术问题，其主要原因是胶体粒子之间的相互作用可以通过调节粒子的表面以及改变溶液的特性来控制. 另外，自然出现或人工合成的胶体粒子有不同范围的形状和尺寸可供选择. 近来，胶体晶化已成为自组装纳米和亚微米材料制备的一个重要过程. 图 15.1 给出了在各向异性的液晶体系中胶体粒子自组装形成的纳米线结构[6]. 与原子构成的系统相比，胶体的相变和自组织研究有明显的优越性：胶体粒子的尺寸允许有原子分辨力的光学显微镜直接进行观察；由于同周围溶液的摩擦，胶体粒子运动很容易慢化，其弛豫过程便于实时观察.

15.1.3 表面活性剂

表面活性剂易于活跃在不同相界面，以减少界面能. 典型的表

面活性剂如两亲分子，其两端(极性头和碳氢尾)分别具有亲水和疏水特性，通过共价化学键牢固地结合在一起[7]. 两嵌段共聚物把不相溶的两种聚合物子链 A 和 B 结合在一起，并各自分别浸润 A 和 B 聚合物，因而也可以看成一类表面活性剂. 在溶液中由于表面活性剂的存在会自组装形成各种有序的结构(如胶束、膜泡、微乳状液和膜)以及随着超分子浓度不断增加，出现更复杂的结构(如六角(hexagonal)柱状和层状结构等)[3]. 图 15.2 给出了随着两亲分子浓度不断增加形成各种不同有序结构的示意图[8]. 我们知道，有极性分子组成的物质(如水)和有机分子组成的物质(如油)不相溶，会发生相分离，但如果在这类系统中，加入适量的两亲分子(如表面活性剂)，会形成介观尺度下的油水表面活性剂构成的微乳液结构，从而使浸润等性质发生根本的变化，完全不同于简单液体或混合物.

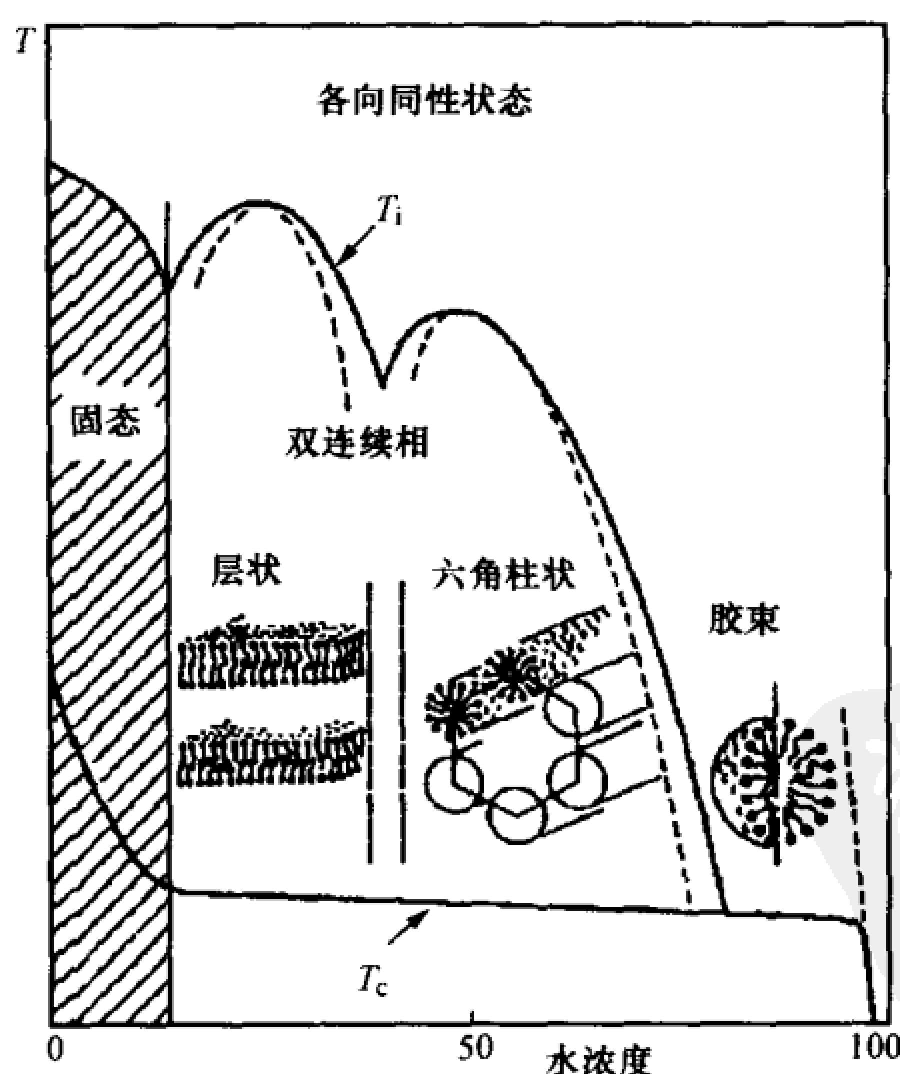


图 15.2　两亲分子在水溶液中形成的结构相图[8]

下面,我们将以聚合物、胶体和表面活性剂三种典型的软物质为代表,说明软物质在互作用能量竞争、动力学相互作用和熵驱动下出现的各种丰富的自组织现象.我们将特别强调软物质自组装/自组织过程中由于动力学效应和熵驱动对软物质结构所带来的戏剧性变化.

15.2 软物质趋向有序的特征和途径

日常生活中,人们面对的是分子所构成的聚集态,而且物质的性能往往通过这样的分子集合体来表现.从某种意义上来讲,分子结构只是间接影响物质的性能,而正是这种介观尺度下的聚集态才是直接影响其性质的因素.构成软物质的基本分子由于其特有的结构,容易自组装聚集成介观尺度下的有序结构(如层状、膜和液晶态等),从而体现出相应的独特宏观行为.不同分子由于自组装导致的聚集,会显示其相应的功能,即所谓物质自组装产生某种特定的功能[9].因此决定软物质性质的,不仅仅是组成它的分子本身,更大程度上依赖于这些分子所经过的自组装过程:性质和功能来自于自组装过程.所谓自组装,就是在一定条件下,分子在溶液中通过空间自组织自发地产生一个结构确定、具有一定功能的微观有序结构的过程.实际上,软物质的一个非常重要的响应就是通过分子自身自组装、外界驱动或者熵作用下在空间区域形成一种相干的有序结构,所谓空间自组织结构.常见的自组织有序结构有空间取向或周期有序出现,如液晶.另一类自组织有序结构是具有所谓标度对称性的空间自相似结构[10],这类有序结构广泛存在于非平衡的自组织现象里,特别发生在软物质自组装/自组织演化后期.一个典型例子是柔性聚合物在溶液中自由伸展最后会形成空间自相似的结构.

材料的用途取决于它的性质,而性质则是由它形成的结构决定的.所以,研究软物质的自组装、自组织是研究它的结构形态、性质

和功能、应用的基础. 软物质由于柔软以及易于自组装、设计和控制的特点,对新材料制备提供了大量的挑战和机遇. 但不像硬物质,软物质自组装形成的结构稳定性将会成为软物质的一个关键问题. 一方面,由于动力学效应和熵驱动会影响软物质的重构,甚至有可能形成一种完全不同的新结构;另一方面,在外界驱动下形成的结构一旦由于外界作用的消失,是否仍会继续保持长时间的稳定,成为亟待解决的问题. 在软物质自组装/自组织趋向有序的途径中影响的因素极其复杂,与固态硬物质相比,软物质如复杂液体具有高的流动性和热涨落,动力学效应和熵效应的共同参与使得软物质自组织结构既复杂又丰富. 人们通常认为动力学流动、熵效应和涨落这些因素是不利于系统出现有序结构的,而恰恰在软物质系统中我们往往观察到由于一定程度的动力学效应、熵效应和外界涨落的引入,软物质系统在纳米和亚微米尺度下形成高度有序的结构.

热力学第二定律要求封闭的物理和化学系统向熵不断增加的方向(即无序方向)发展,最后的状态对应于自由能取极小值. 这类极值原理对自然的解释是非常有用的. 但是,我们周围的大多数系统(如物理、生物、经济和社会系统)都是开放的,因此这类系统通常由自组织结果来描述,其最后的自组织结构也许不是最稳定的模式,如在生长和聚集过程中所看到的许多现象. 软物质的最显著特性是它能自组装/自组织形成一种空间相干的有序结构. 软物质在各种相互作用能、熵作用和动力学效应下自组装/自组织形成的各种有序结构广泛存在于平衡和非平衡态条件中. 在趋向有序的途径中与固体硬物质相比,无论在平衡态或非平衡态条件下,其自组装/自组织过程中焓与熵作用的竞争有明显不同. 下面我们将分别从平衡态和非平衡态情形讨论能量和熵竞争[11]作用下软物质和硬物质在自组织过程中趋向有序的不同特征和行为.

15.2.1 平衡态情况

对于有相互作用的系统,热力学平衡下的最后状态由自由能

$\mathscr{F}=H-TS$ 最小决定(这里 H 是体系的焓,T 是温度,S 是熵).在固态硬物质中,与熵 S 相比,焓 H 常常起主导作用,某种近似下可以认为焓决定系统的平衡态有序结构,即所谓能致相变.与固态硬材料相反,软物质体系内能与 TS 相比或许很小,或许在软物质状态变化过程中几乎保持不变,因而在热力学平衡下,确定平衡态有序结构的自由能最小要求熵最大而不是焓最小,即所谓熵致相变[12].例如,对于胶体溶液的相行为,我们可通过计算系统的最小自由能来决定.如果胶体颗粒看成是硬球粒子,只要粒子不接触,互作用能就等于零.因此,胶体溶液的相行为可完全看成由熵来决定.熵最大决定了胶体系统的相行为.偏离熵最大引起熵的驱动产生熵致相变,导致系统出现相应的胶体晶化[13].如果系统是液晶,构成液晶的分子可看成是一种硬棒,即棒状分子,它可能会存在两种有序构型:分子位置的有序和分子排列取向的有序.我们通过下小节分析,会发现在熵驱动下也会形成液晶有序相,即所有分子沿着一定的取向排列.此外,熵致相变也会发生在更复杂的软物质体系,例如由不同形状(如硬棒和硬球)组成的混合系统.由此可见,与传统固体物理相比,熵在软物质物理特别是自组织结构有序的研究中具有特殊的地位.图 15.3 给出硬物质和软物质在热力学平衡下能量和熵竞争下的不同转变行为的示意图.

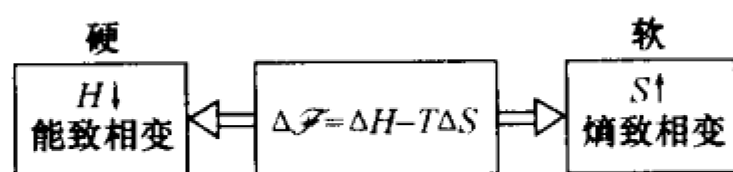


图 15.3 热力学平衡下能量和熵的竞争

15.2.2 非平衡态情况

从非平衡动力学角度分析,设想系统通过来自外部热涨落或外力的能源接触,平衡态被破坏,如图 15.4 所示.对于硬物质,由于能量 ΔE 的加入,导致体系焓增加,于是要求非平衡动力学演变过程中熵增加以达到最后的自组织状态.因此硬物质系统由于能

量加入系统往无序方向发展．例如一块晶体的平衡状态由自由能$\mathscr{F}=H-TS$的极小值决定．如果加上外力来拉伸晶体，就偏离其平衡态，自由能增大．外加拉力迫使晶体的原子间距增大，即外力对抗原子间作用做了功，因此外界提供的能量分布在晶格之间的谐振子能量中导致固体内能增加，而原子间距不同程度的拉伸所产生的构型对应于熵增加，即往无序方向发展[11]；对于软物质，由于外部能量的加入对内能几乎没有影响，在动力学演变过程中势必要求熵变小以实现最后的自组织状态．因此软物质系统由于平衡态的打破，在动力学演变过程中常常以无序的方式向有序的方向（熵变小）发展．如对橡胶拉伸的情况就不一样，拉力并没有迫使分子中的原子间距改变，而是使交联点间的分子线段沿着拉力方向排列，即外力无法对体系内能作贡献，唯一的办法是调整聚合物构型，使弯曲的分子线团拉直，从而使分子线段的位形熵减小，也就是说，拉伸的结果是使有序度增加[11]．这种偏离平衡位置（熵最大）引起的熵改变会产生一种弹性恢复力，即所谓熵力，它与真实的力有同样效果．我们用手拉伸橡皮筋时，其恢复力主要来源就是这种熵力，而外力对抗熵力做了功①．这里橡胶弹性形变是和熵联系在一起的，外力做功导致熵的减小．基于熵变化的弹性理论，我们可以通过聚合物链为例来计算这种熵力大小．聚合物可以看成由N个长度为a的单体结合的长链，这类长链分子通常具有高度的柔软性并因此而具有很大的熵值．大多数情形下每个单体除连接部分外相互之间可看成不存在相互作用，而且连接部分的相互作用能与它们的相对夹角无关，因此系统在自由状态下的位形由熵的极大值决定．若将链的两端分开间隔R，将导致系统熵减小：$\Delta S=-kk_{\mathrm{B}}R^2/2Na^2$（这里$kk_{\mathrm{B}}/N$可以看成聚合物的熵弹性常数，$k$是与链的性质有关的常数，在高斯链的情形$k=3$），即拉伸长链分子会导致系统熵减小，从而使得自由能增加：$\Delta\mathscr{F}=-T\Delta S=$

---

①　本书第14章中曾具体计算过这个力．——编者注

$kk_BTR^2/2Na^2$，系统产生的恢复力——熵力 $f=-\partial\mathscr{F}/\partial R=-kk_BTR/Na^2$. 对于更复杂的生命聚合物(如 DNA)，拉伸对抗熵力做功，将会引起更丰富和有趣的现象[14]①.

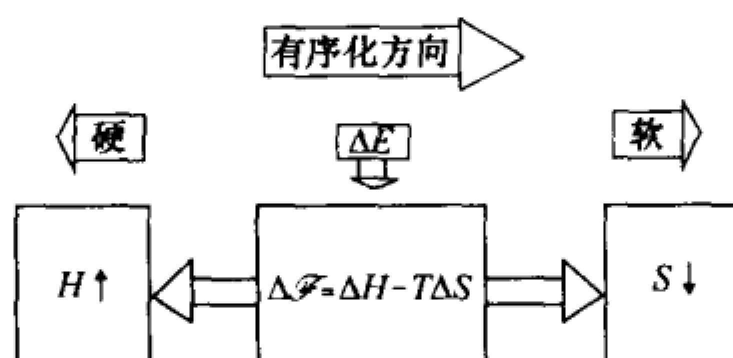


图 15.4　软物质和硬物质在外部驱动下由于体系焓和熵的竞争引起的自组织有序过程

此外，在软物质系统的非平衡过程中，随着外界能源的加入，也有可能导致在软物质结构重组形成高度有序的新结构同时，其总能量也相应升高. 这种亚稳态能否维持长时间稳定是软物质自组织结构稳定性研究的重要问题. 总之，在外界驱动下结构或聚集体进一步有序化表明软物质趋向有序途径方式极为独特.

15.3　软物质自组织的形式

由于软物质的柔软性以及构成软物质单元本身的自组装能力，使得软物质在相互作用、熵和外力驱动下显示出丰富多彩的自组织现象. 常见的有：超分子，如两亲分子等表面活性剂自组装和聚集；单(大)分子自组织，如高分子构象和生物大分子折叠；熵驱动下的自组织(熵力和熵致相变)，如胶体聚集和液晶相变；非平衡动力学自组织，如场致相变、流致相变、远离平衡自组织临界性(self-organized criticality，简称 SOC)等.

① 参见本书第 25 章的叙述. ——编者注

15.3.1　超分子自组装①

一些分子(如两亲分子)具有自组装能力,在溶液中会形成介观尺寸以下的结构.在第 12 章中曾经讲过,当溶液中两亲分子量少时,由于混合熵效应,不会形成胶束.随着两亲分子单体浓度不断增加,两亲分子由于碳氢尾疏水作用的影响,容易跑到溶液表面或容器壁以尽可能避免碳氢尾与水接触.当两亲分子浓度达到某一临界值,即临界胶束形成的浓度时,胶束开始出现:两亲分子疏水尾聚集在胶束内避免与水接触,而亲水极性头在胶束外面与水接触,于是在水溶液中形成由胶束组成的超分子溶液[15].

我们考虑溶液中胶束形成的临界浓度以及有限尺寸的胶束在溶液中的稳定性.假定在溶液中已形成这些聚集的胶束,并与两亲分子单体共存维持平衡(见图 15.5)[15],这要求两亲分子的化学势 μ 在单体和不同的聚集体中相等:

$$\mu = \mu_1^0 + k_B T \log x_1 = \mu_N^0 + \frac{k_B T}{N}\log\left(\frac{x_N}{N}\right) = \text{常数}$$

$$(N = 1,2,3,\cdots), \tag{15.1}$$

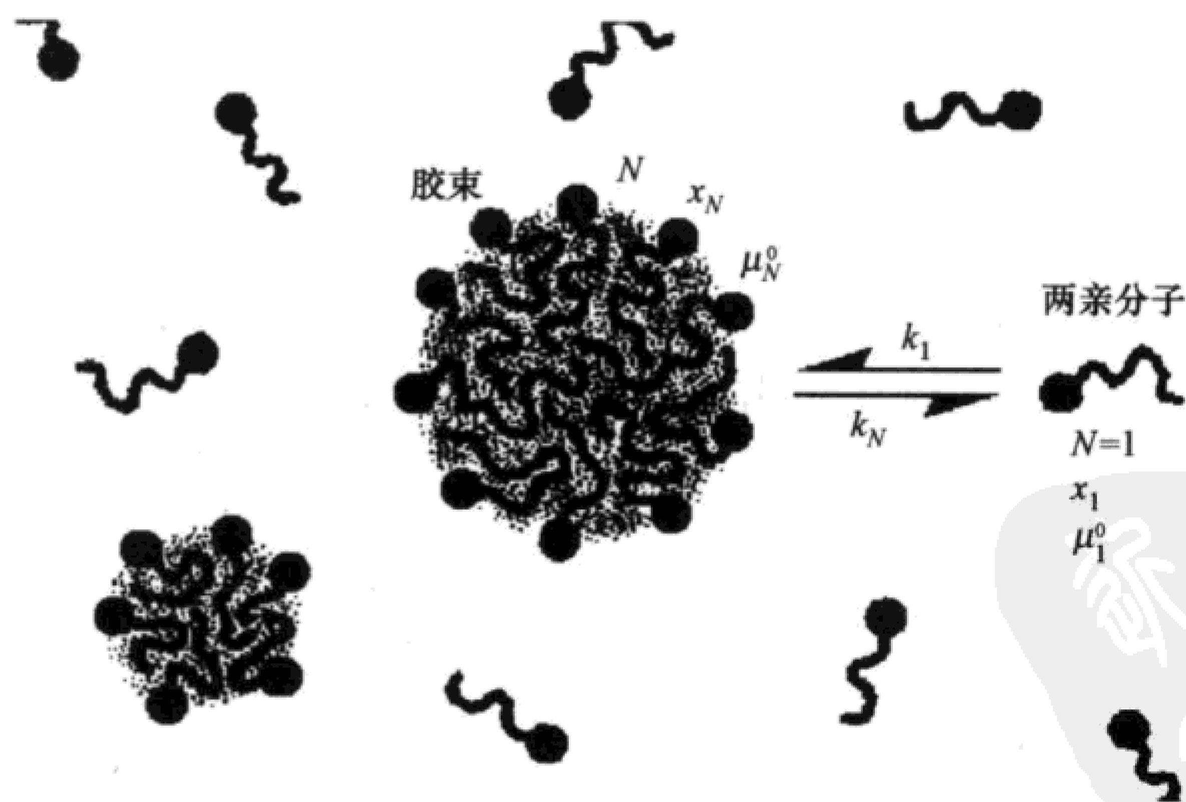


图 15.5　N 个两亲分子联结形成一个胶束,胶束与两亲分子共存的示意图

① 本小节对胶束临界浓度的证明与 12.2.2 小节虽有所重复,但给出的解释更为详尽.——编者注

这里 μ_N^0 是 N 个分子构成的聚集体中的分子标准化学势(每一个分子的平均相互作用能),x_N 是 N 个分子构成的聚集体中分子浓度(严格地说是激活度). 实际上,从方程(15.1)不难看出,化学势贡献来自内能和熵两部分的贡献. 当溶液中两亲分子单体与 N 个单体构成的胶束共存达到平衡时,方程(15.1)可以写成

$$x_N = N\{x_1\exp[(\mu_1^0 - \mu_N^0)/k_BT]\}^N. \tag{15.2}$$

如果在不同尺寸下的分子和周围环境经历相同的相互作用,即 μ_N^0 的值与 N 无关,方程(15.2)可简化为

$$x_N = Nx_1^N, \tag{15.3}$$

由于浓度 $x_1<1$,因而从方程(15.3)发现 $x_N \ll x_1$,因此分子只能以单体形式存在. 只有当分子在单体和聚集体中有不同的结合能时,才有可能形成聚集的胶束存在. 从方程(15.2)可以发现,聚集的胶束形成的必要条件是,随着 N 增加 μ_N^0 必须减少,才能形成条件

$$(x_1)_{cmc}\exp[(\mu_1^0 - \mu_N^0)/k_BT] \approx 1, \tag{15.4}$$

相应地,聚集的胶束形成时对应的单体临界浓度是

$$(x_1)_{cmc} = \exp[(\mu_N^0 - \mu_1^0)/k_BT]. \tag{15.5}$$

方程(15.5)给出了两亲分子溶液中胶束形成时两亲分子单体所需要达到的临界浓度[15]. 我们知道,如果单体之间仅仅是简单的吸引相互作用,则会使 μ_N^0 随着 N 增加单调减少,导致单体在溶液中不断聚集,相分离发生,最后形成由单体组成的无限大聚集体. 例如,在水溶液中加入油或链烷分子到临界浓度,就会从水溶液中分离出体相,形成油或链烷球滴,随着油或链烷浓度的不断增加,它们会不断聚集,直到最后发生宏观相分离. 那么,是什么力限制这类两亲分子构成的超分子溶液中形成的聚集体尺寸呢? 详细分析发现,两亲分子形成有限的胶束尺寸,不是因为它们的溶解性和临界胶束浓度值,而是因为两亲分子亲水和疏水作用构成的自组装能力: 随着 N 增加,μ_N^0 单调减少,当 N 达到某一值时,由于两亲分子的亲水和疏水特性,μ_N^0 将不再继续降低,会存在一个最小值

或者不变值,对应于聚集体不再继续堆积,从而形成有限尺度的聚集体.与固体胶球或刚性DNA分子不同,这些胶束也是软的和柔韧的,因为维持两亲分子形成胶束的并不是强共价键或离子键作用,而是弱的范德瓦尔斯键和氢键作用.随着溶液条件的改变,不仅溶液中胶束之间的相互作用会改变,而且会影响每一个胶束中分子间相互作用力,导致结构本身发生变化.随着两亲分子浓度不断增加,还会出现如图15.2所示的更为丰富的其他有序结构.

15.3.2 单(大)分子自组织

如本书第1章所述,自组织可以在单个分子(例如聚合物或DNA分子等)内自身实现.如DNA分子在自身抵抗扭曲和弯曲的过程中会出现自组织.如果这类分子头尾连接成环,自组织结构是平面内的圆形环,但如果是扭曲的环,出现的形状不再是平面内的圆环,而是分子围绕自身扭曲形成的非平面内盘绕的环状结构[10]①.在DNA分子内某一点的扭曲会引起分子构型整体的变化.另一个典型例子是蛋白质的折叠[16-18].蛋白质是一类复杂的生物大分子,在溶液里显示出由它们的序列决定的三维结构.最简单的蛋白质是肌红蛋白(myoglobin).实际上,分子生物学的一个重要问题是确定怎样从序列转变成结构,即从一维无活性的多肽链如何折叠成一个三维活性的蛋白质.一个给定系列的氨基酸组成的异质聚合物折叠成唯一一种具有生物功能的三维几何形状的折叠过程中,其相互作用的竞争是极其复杂的,包括碳氢链上的亲水、疏水作用的竞争,局域和空间(非键-键)相互作用的竞争.其折叠过程中从大量的构型约化成一种自然的构型,反映着多肽链的构型熵对折叠过程起着重要的作用.后期折叠态由于周围动力学效应的辅助,促使它快速形成稳定的有序结构.因而,蛋白质自组织的有序化过程反映了相互作用竞争、熵效应和动力学相互作用

① 具体计算见本书第25章.——编者注

效应的共同作用.我们可以说内能和熵的竞争以及动力学流动构成生物大分子折叠的物理效应,而遗传密码(genetic code)构成折叠蛋白质的生命内容.P.G.Wolynes 和 H.S.Chen 等用蛋白质折叠的能量漏斗结构对蛋白质折叠的物理过程中熵和能量角逐作了很好的解说.他们认为蛋白质折叠过程中就像如图 15.6 的能量位形中从上面到下面最低能谷的一个扩散过程.能量面是以蛋白质分子不同构象的自由能作为自由度展开的地形.如图 15.6 所示,横向尺度 S 表示位形熵的大小,纵向尺度 E 和 Q 分别表示能量和有序度的大小.漏斗顶部对应于未折叠状态,也是位形熵 S 最大.漏斗底部的最低能谷处对应于自然的折叠态,Q 最大,随着蛋白质从一维多肽链折叠成三维的活性蛋白质,体系的位形熵逐渐变小,蛋白质分子不同组态的自由度降低.为了使系统自由能变小,必须通过内能的减少来补偿.最后折叠到唯一组态的自然蛋白质折叠态.在整个折叠过程中,由于相互作用竞争引起的能量失措(表现在图 15.6 中能量起伏引起的各种小能谷)导致热力学过程中蛋白质折叠并非一帆风顺.实际上,蛋白质这类软物质由于动力学

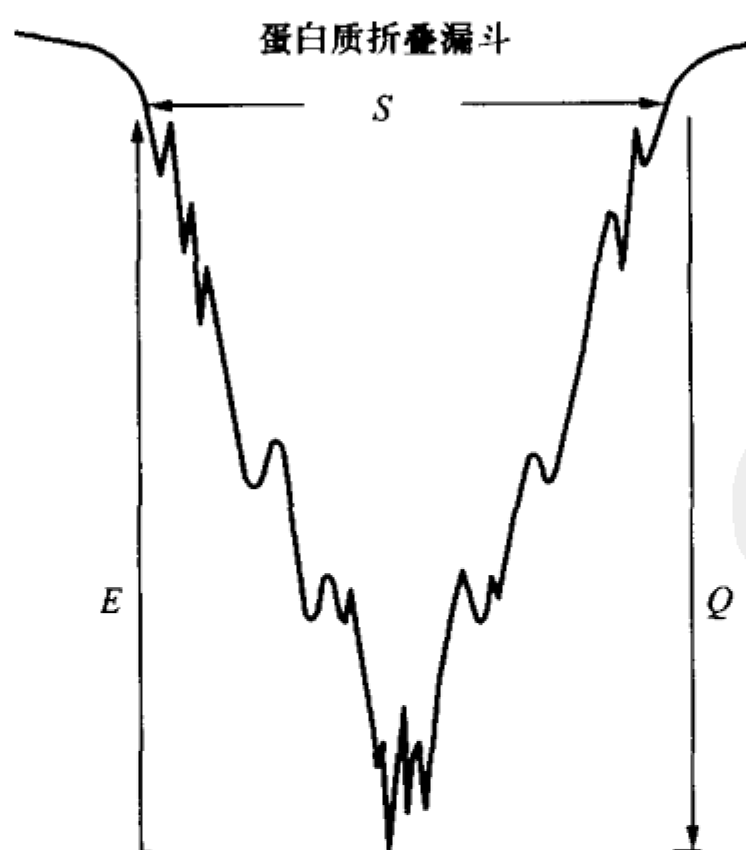


图 15.6　蛋白质折叠的能量漏斗构型[17]

相互作用效应的存在，却辅助它更快地折叠到自然的蛋白质结构. 这是由于动力学效应的存在会尽可能抑制由于能量相互作用引起的失措. 蛋白质折叠是一个相互作用竞争、动力学效应和熵效应一起参与的典型过程,是目前一个富有挑战的问题. ①

15.3.3 熵驱动下的自组织

熵用来度量系统中无序的程度,玻尔兹曼表示式给出熵的定义如下：

$$S = k_B \ln W, \tag{15.6}$$

这里 W 是与宏观状态对应的微观状态数. 无序程度越高，熵越大. 根据热力学第二定律，在这种意义下表明系统从无序相到有序相的转变必须要求熵的损失由更多的内能降低来补偿. 依赖于上面公式关于熵对无序程度的定义，这种说法是完全正确的. 我们可以直观地定义各向同性的液体为无序，晶体为有序. 从各向同性的液体到晶体的自发相变要求冻结过程必须充分降低系统的内能以抵消熵的损失. 这种有序相变是能量驱动的，即所谓的能致相变. 这在很多情况下常常发生. 但如果我们非得依赖(15.6)式来对所有宏观有序作直观定义却是一种误解. 许多通常被认为的有序相变实际上是属于熵致相变，而不是能致相变[10]. 原因是这时体系的内能对相变无贡献，自由能降低的唯一要求是熵增加，即微观无序度的增加，而导致的结果是宏观有序度的增加. 这种相变机制会引起许多与直觉相反的现象,例如在熵驱动下的胶体晶化和相分离等. 造成与直觉相反的原因在很大程度上是由于对宏观有序度的定义,实际上,微观无序度增加也有可能导致宏观有序的增加[19].

为了观察这种熵致相变,我们考虑系统内能是温度的函数,而

---

① 本书第 24 章将专门系统讨论蛋白质折叠问题. ——编者注

不是密度的函数，即在温度不变下内能不发生变化，这时唯一的办法只有通过增加熵来实现自由能的降低，硬球胶体模型就是一个很好的例子.我们以胶体聚集过程中的熵作用为例说明熵致相变的重要性.表面看来，胶体出现的丰富的相行为需要了解粒子间复杂的相互作用.不管怎样，实验的条件告诉我们，在胶体系统中似乎只有简单的胶体接触引起的排斥相互作用在起作用.因此只有熵才是胶体有序化(如晶化)的驱动力.熵作为有序的驱动力似乎与人们的直觉相悖.早在1949年，昂萨格就指出，一个各向同性的液晶系统随着液晶棒(即液晶分子)浓度的增加，一定会出现一个由液晶棒沿某一方向取向有序的向列晶相的转变.他认为，在浓度足够高时，取向有序导致的熵损失一定会以向列晶相中液晶棒更多的自由体积增加引起的平移熵增量来补偿.从各向同性的无序相到向列晶相转变过程中，取向熵和平移熵的作用不断增加.实际上，取向几乎平行的液晶棒所占有的自由空间肯定比无规取向的棒自由空间大，从而导致液晶棒有更大的平移熵.对有硬球组成的胶体晶化过程也可作类似的理解.当浓度很高(图15.7)[20]时，胶体晶化导致位置有序的混合熵损失被更多因胶体聚集后小分子自由体积增加引起的平移熵增加所补偿.对于硬球组成的胶体晶化和液晶棒形成的有序向列晶转变，都说明了熵是这类排斥粒子聚集和有序化的驱动力.进一步，由胶体球和棒组成的胶体系统将会出现更为丰富的相转变行为(图15.8)[21].自然，这种相行为导致的最后状态同样要求熵最大.因此，系统取向、位置和混合熵的损失一定会由最终有序相出现而引起更多的自由体积增加贡献的熵增量来补偿.由不同大小的硬球组成的混合物或由硬棒和硬球组成的混合物中，自由体积效应是相当明显的.这对理解熵致相变是极有意义的挑战①.

① 本书第18章还会对此问题作进一步讨论.——编者注

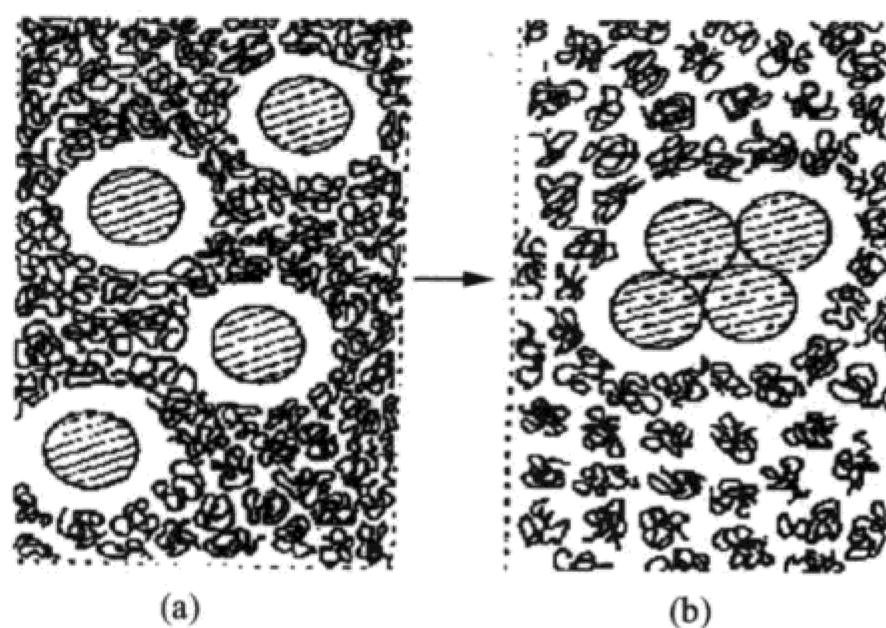


图 15.7　硬球胶体结晶化过程示意图

(a) 胶体粒子分散时由于排除体积引起聚合物小分子密度增高;(b) 粒子聚集后聚合物小分子密度降低,自由体积增加[20].

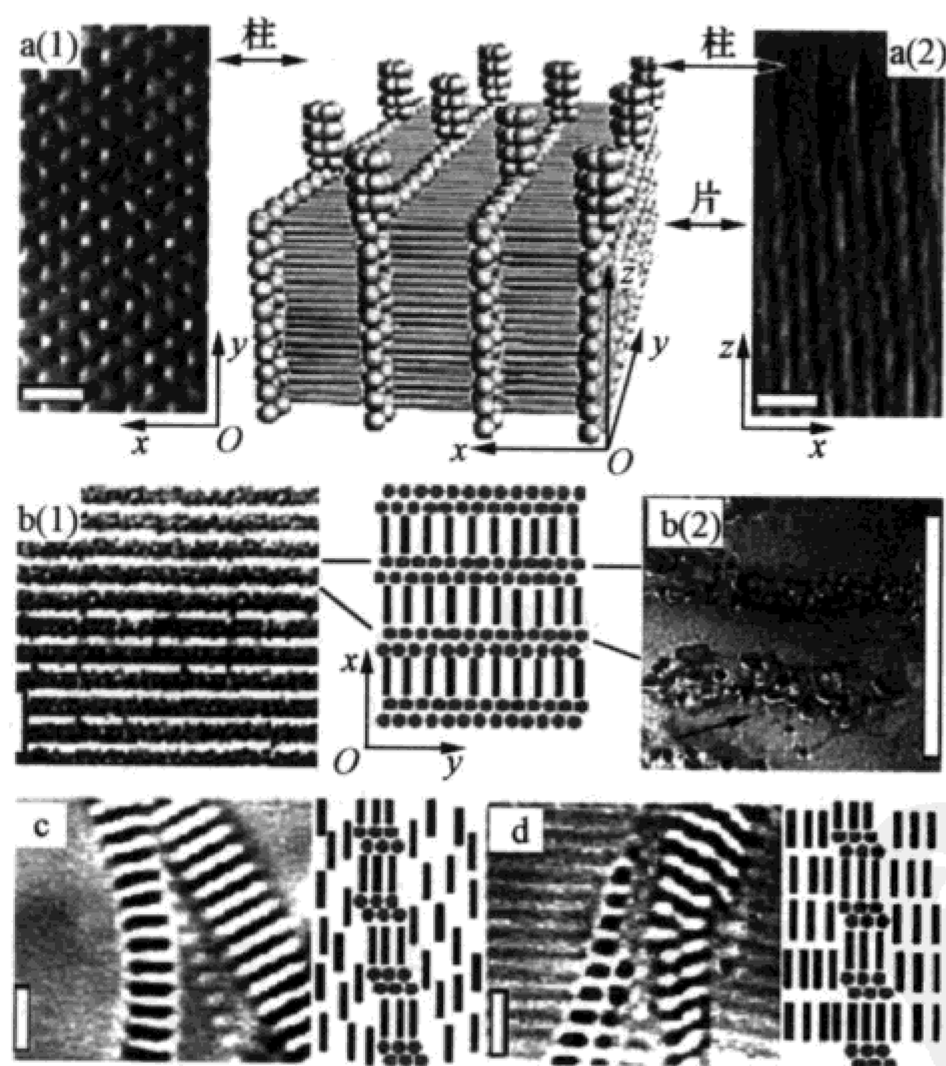


图 15.8　胶体球和胶体棒在溶液中由于熵致相变产生的微相周期结构[21]

我们可以来分析由两类半径分别为 r_1 和 r_s($r_s<r_1$)的胶体球组成的一个简单体系. 假定胶体分散在同一液体中,并假定液体的

唯一作用是辅助胶球在溶液中作布朗运动，而胶球之间的唯一相互作用是接触时才有排斥，即系统被看成是一个二元硬球混合物．于是，大球能否均匀分散在溶液中保持稳定成为一个人们感兴趣的问题．表面看来，系统混合熵的贡献要求大球均匀分布在大量小球组成的系统中是合理的．实际上，随着大小球尺寸相差足够大，在某些胶球浓度范围系统会相分离成由大球和小球组成的两相，即大球聚集或晶化．

为了理解驱动这类相分离的物理机制，我们首先来考虑一个大球和一个小球接触的情形（图 15.9(a)）[22]．由于硬球不可渗透，小球的质心不可到达大球周围厚度为 r_s 的区域．如果在溶液中有一些大球存在，这些大球周围厚度为 r_s 的壳层体积为小球不可达的排除体积区．但如果两个或更多大球接近到大球表面间距不到 $2r_s$ 时（图 15.9(b)），这些排除体积将会部分重叠，这就增加了小球可达的体积，因而导致体系中小球总的平移熵增加．由于小球的数量远远超过大球，熵贡献主要来自于小球部分，如何调节大球在溶液中的分布使得系统或者说小球的熵贡献最大，成为系统达到稳定的原因．于是，胶体溶液的熵致相变原理可简述如下：通常增加溶液小球的自由体积，会导致系统平移熵的增加，但同时也降低了混合熵．在大胶体粒子的浓度较低时，由于混合熵的作用也许会导致溶液互溶．

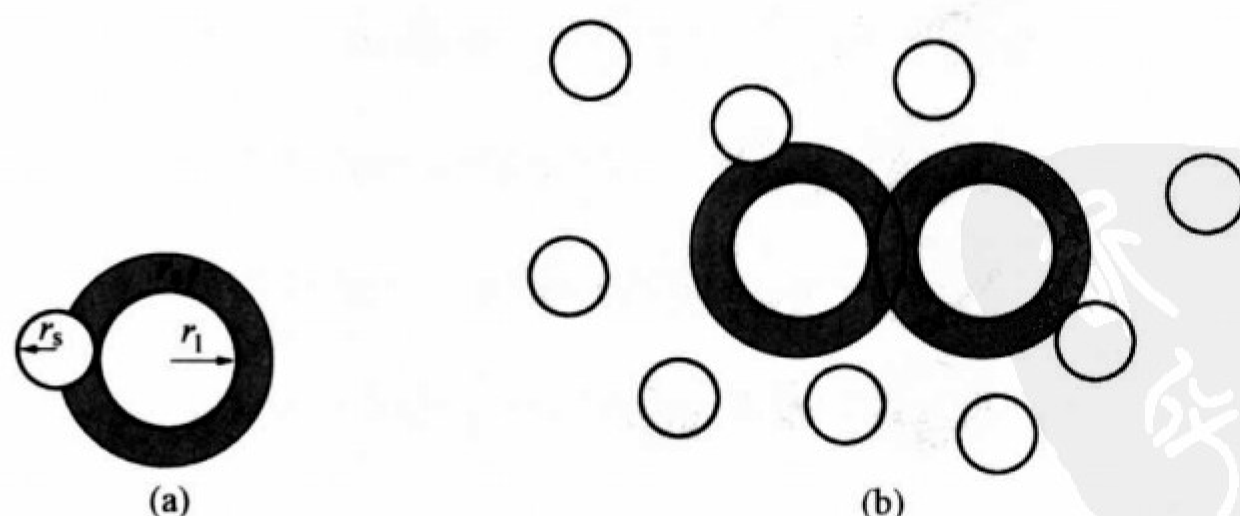


图 15.9 排除体积引起的排空效应

(a) 半径 r_s 为的小球中心不能进入半径 r_1 的大球周围厚度为 r_s 的壳层；(b) 两大球重叠产生更多小球可达的体积.

随着大胶体粒子浓度增加，为了保证溶液中小球有足够的平移熵，最后导致相分离发生，胶体出现聚集. 即使粒子间相互作用是排斥的，同类粒子也许会经受有效的吸引. 这类现象在物理和化学中称为排空吸引. 在目前的系统中，有效的排空吸引完全来自熵的贡献.

最后，为了理解微观无序度的增加有可能导致宏观有序的增加，以进一步理解熵致相变，我们考虑一个由大小球组成的一维系统构成的简单微正则系综(例如图 15.10)，来估计可能的大小球排列方式[19]. 如果我们选择小球尺寸占一个格点位置，而大球占 1.5 个格点间距，导致大球排斥其他小粒子占领邻接的栅格. 如图所示，小球的排列方式数有 $R=g!/s!(g-s)!$ 种(这里 s 是小球数量，g 是小球可活动的栅格数)，我们发现大球分离或大球离开墙壁时排除体积就会增加. 因而在图中从上到下不同位形下小球的可能排列方式数从 21 种下降到 1 种状态. 这种可能排列数的折叠转变表明无规放置的较可能状态(微观状态数多)是大球靠在一起(宏观有序)，如果大球再靠近墙壁可能性更大. 图 15.10 从下到上表明随着微观状态数(无序度)的增加，导致大球聚集，宏观有序增加.

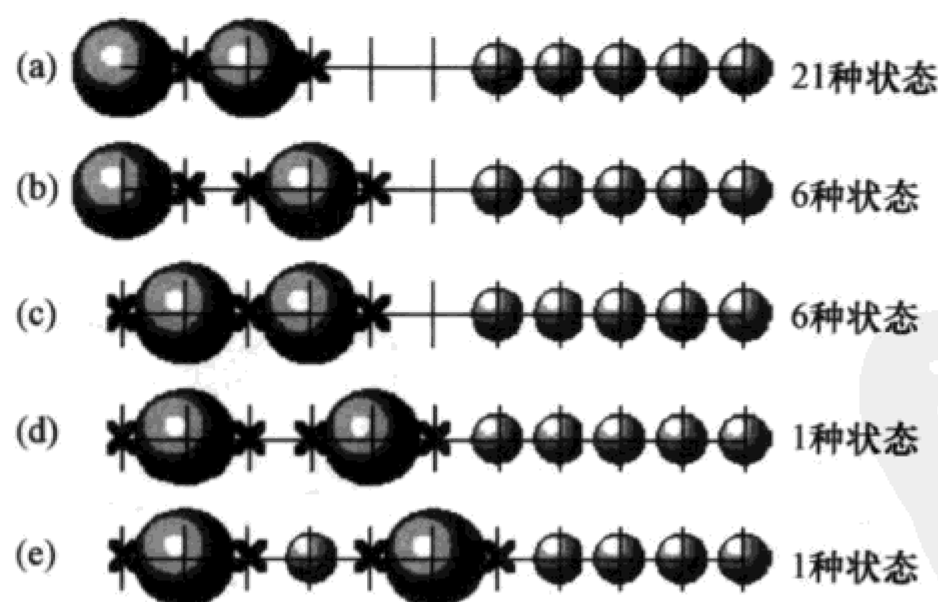


图 15.10　一维格子中熵驱动有序的例子

这是 2 个大球和 5 个小球形成的位形. 围绕大球的排斥体积用符号“×”表示. 右边给出了大球不同的分布导致的小球排列方式数[19].

15.3.4 非平衡动力学自组织

自然界中许多有序的结构是在非平衡自组织过程中实现的. 外部影响或系统本身的耗散(如化学反应体系和颗粒物质)作用驱动体系自组织形成各种丰富的结构. 这类现象大多在软物质体系中得以实现. 这里我们仅仅以流动驱动下的自组织现象为例. 溶液中快速流动的粒子引起的流体动力学效应常常会抑制粒子作任何扩散的布朗运动;而缓慢的流动也会使动力学惯性效应完全可以忽略. 本书第 2 章曾经讨论过,一个粒子运动引起的流动会影响附近粒子运动的改变,这种动力学相互作用会影响结构流体使之产生重构. 如嵌段共聚物在热力学平衡时可以形成宏观有取向的层状结构[23],如图 15.11 所示. 但是在相分离过程中通常都是通过淬火后快速有序,不会形成某个特定的取向. 这种相分离过程导致结构短程有序,但长程各向同性,就像把水快速冷却到冻结点以下导致多晶态一样. 在这类系统中为了形成长程有序的结构,可通过施加对称破缺场获得,类似于在居里点以下通过对铁磁材料施加磁场会形成永久磁矩,或者施加电场来产生高度取向的液晶材料等. 我们知道,动力学相互作用通常会抹平系统的非均匀性,提高系统的对称性(变得更无序). 另外,由于系统中相互作用竞争引起的失措常常导致体系存在拓扑缺陷或无规的非均匀性,将不利于

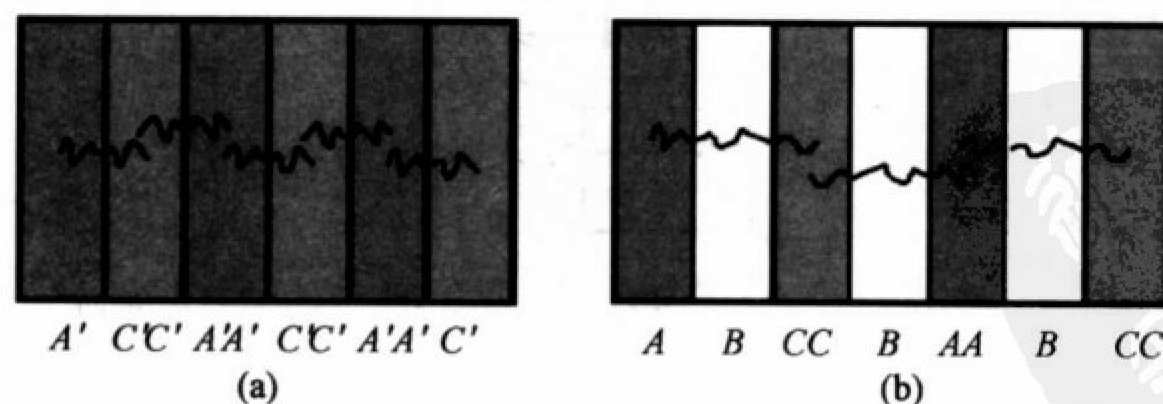


图 15.11 两嵌段共聚物(a) 和三嵌段共聚物(b) 形成的形貌

成分不同的聚合物一般不相溶,所以 AA 和 CC 接触比 AC 界面接触产生更低的能量,导致两种情况下中心对称结构的形成[23].

系统有序.但当适当大小的动力学相互作用出现时：一方面,动力学相互作用抹平或抑制了体系中失措引起的拓扑缺陷;另一方面,动力学相互作用并不足够大以致扰乱相互作用能量驱动的有序.其结果是动力学流动辅助相互作用能量驱动有序并克服了相互作用能量竞争引起的失措所带来的无序因素.

在对称破缺(如剪切流场)作用下结构流体常常出现宏观有序的结构.通常对液体施加剪切力场需要花费能量,如果体系是简单液体,这部分能量转变成热能(黏致热效应);但对于结构流体,流动场驱动系统自组织形成亚稳的能量高但非常有序的结构.通过嵌段共聚物两端界面施加剪切力就可以使它形成高度有序的层状结构.由于剪切频率的不同,嵌段共聚物出现不同取向的宏观排列方式,如图 15.12 所示[24].当剪切频率较低或较高时,出现如图 15.12(b)的平行层状排列;当剪切频率取中间值,取向方式变成图 15.12(a)的垂直层状相排列.这种有意义的结果表明聚合物等软物质在超过一定限度的外部作用下会显示大的戏剧性效果,出现很强的非线性行为.这种在稍微不同的工作条件下,形成两种不同排列方法的手段为从同一类聚合物产生结构根本不同的宏观材料提供了可能.当前,这种流动驱动下的取向有序结构的形成在高分子科学和材料工程中是一种十分重要的材料制备手段.

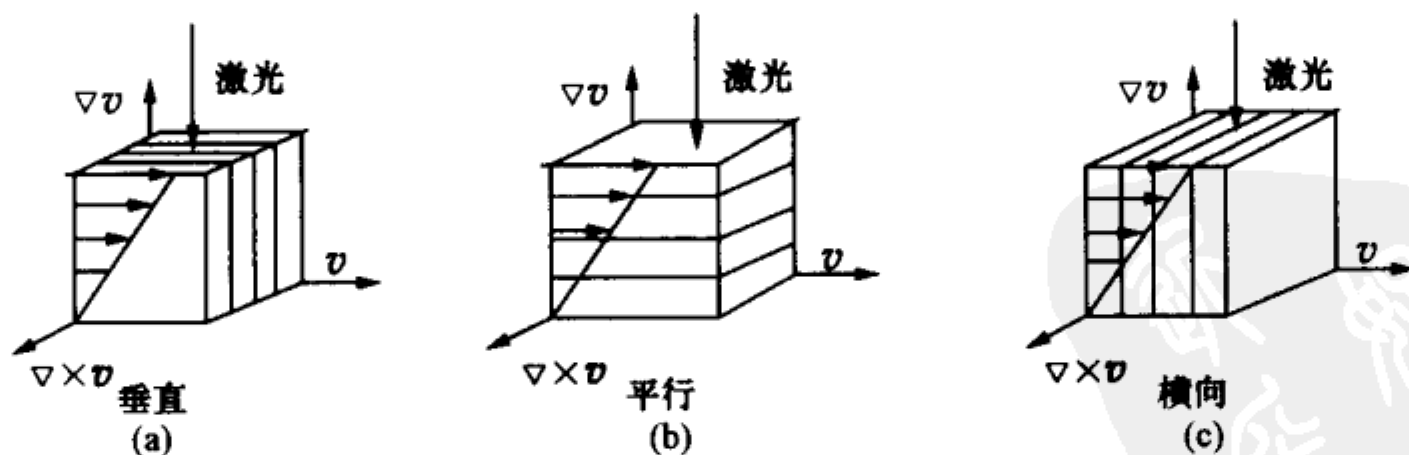


图 15.12　流动引起嵌段共聚物有序的排列
剪切频率不同分别产生平行和垂直取向的层状结构排列[24].

剪切力也会诱导无规取向的液晶状态转变成向列晶相,甚至

会产生全新的结构.例如当双层排列的近晶相结构受到一定大小的剪切流场作用时,层状结构将会重新自组织形成一个密堆积、排列规则的洋葱状结构.这种结构一旦形成后,可通过调节剪切力场大小来改变洋葱结构的层状数目和大小.一旦剪切流动停止作用,洋葱结构仍然能保持相当长时间的稳定.这种流变性质的物理起源相当复杂,正如 Witten 所说(见本书第 1 章),如何理解剪切力诱致这种转变是目前一个重要的理论挑战.

15.4 控制和设计自组织形貌的途径

自组装/自组织形成的多畴结构常常是无规取向的,而实际的功能材料要求结构具有非常好的有序或方向性.为了达到要求的取向结构,必须控制其宏观有序.通过外界驱动,如流动,包括动态振荡和稳定的剪切流场是一种非常有效的方法.另一种重要的手段是通过空间取向和几何约束来改变微畴的取向.此外,通过衬底诱发、聚合化、凝胶和化学反应等途径也能有效控制和设计自组织形貌.

如果我们要形成更小尺度(如纳米尺寸)下的结构,将需要有多种相互作用或动力学机制的竞争参与[25-28].例如,两亲分子在溶液中形成有限尺寸是由于两亲分子的亲水和疏水竞争作用;相分离系统仅仅有短程相互作用(界面张力)只能形成宏观的畴结构,长程排斥力的引入会抑制宏观相分离,产生微观尺寸下的畴结构(参见 15.6 节).除了平衡系统中短程吸引和长程排斥的竞争,在动力学系统中也会观察到动力学机制竞争导致的微观畴结构,如在化学反应系统中,动力学快变量和慢变量之间的竞争会导致螺旋波结构.但竞争作用引起的失措会导致系统结构出现拓扑缺陷[28].如何消除失措引起的拓扑缺陷,从而形成高度有序的结构是自组装的关键[25].通过外界驱动、衬底诱发、动力学效应、温差、对流和涨落的引入,有可能消除拓扑缺陷[29-31],从而产生各种丰

富和高度有序的自组织结构.下面,我们以衬底诱发和空间几何约束为例介绍自组织有序结构的形成.

15.4.1　衬底诱发

将软物质体系放置在衬底上,会因为其流动性和衬底对软物质的相互作用诱发系统自组织形成有规则的结构.如果我们把两嵌段共聚物放置在平面衬底上,当衬底分别浸润嵌段共聚物(*A-B*)的 *A* 和 *B* 子链,将形成 *A-BB-AA-BB-AA-BB-A* 和 *B-AA-BB-AA-BB-AA-B* 的中心对称的层状排列,类似于图 15.11(a)所示的结构;对三嵌段共聚物(*A-B-C*),当衬底分别浸润 *A* 和 *C* 子链,将形成 *A-B-CC-B-AA-B-CC-B-A* 和 *C-B-AA-B-CC-B-AA-B-C* 的中心对称的层状排列,类似于图 15.11(b)所示的结构.这种纳米尺寸的周期结构排列技术已成为自组织/自组装方法制备应用器件(如液晶显示、频率调制器和光学开关)的重要手段.如果在这种尺度下的材料带有极性或磁性,将会显示许多例如非线性光学效应等特性.因此如果构成共聚物的分子带有永久磁性,也许会产生有永久磁性的块结构.但在图 15.11 中由两嵌段共聚物和三嵌段共聚物形成的层状结构里,由于结构中心对称都会导致块结构磁性抵消.如果我们通过平面衬底诱发两嵌段共聚物和三嵌段共聚物混合物就会产生非中心对称的层状排列,从而可以形成有磁性的自组装纳米结构.假如三嵌段共聚物(*A-B-C*)中的 *B* 分子链有极性或磁性,通过调节嵌段共聚物的不同子链对衬底的界面特性,将分别形成有三种极性取向(向上、向下和向左)的纳米层状结构,如图 15.13 所示[32].

15.4.2　空间几何和取向约束

自组织/自组装常常受到空间几何和取向约束的影响.一般来说,约束常常来自于固定的边界约束,如多孔表面或人工纳米结构

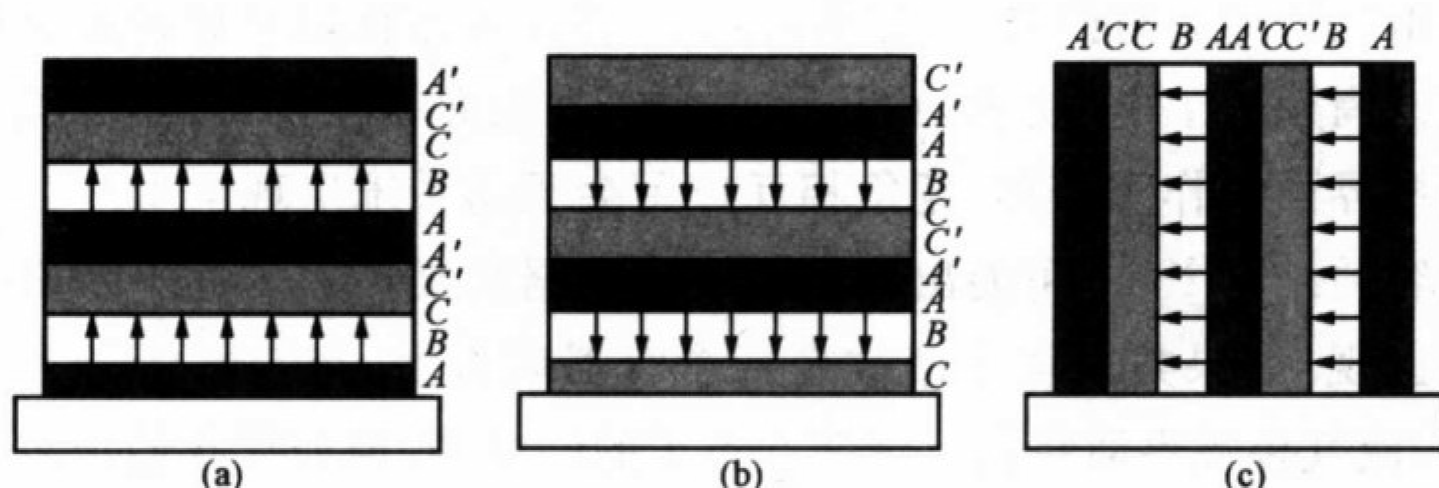


图 15.13 两嵌段共聚物($A'C'$)和三嵌段共聚物(ABC)混合物放置在衬底上形成的形貌

(a) 如聚合物 A 子链和平面衬底的界面能较低,系统自组织形成极性向上的多层结构;(b) 如聚合物 C 子链和平面衬底的界面能较低,系统自组织形成极性向下的多层结构;(c) 如聚合物 B 子链和平面衬底的界面能较低,系统自组织形成极性水平向左的多层结构[23,32].

构成的媒体. 尽管如此,约束也可能来自系统本身的特性,如浸润的液体膜束缚在固体表面和蒸气平衡.

两嵌段共聚物能自发地自组织形成有特定厚度的二维层状结构. 第一层由同一种聚合物组成,可看成一种液体在 Oxy 平面内保持平移对称性,而聚合物链或多或少地沿着 z 方向排列. 自组织行为是由于构成共聚物的 A 和 B 组分不相溶的驱动而产生的. 形成层状结构的目的是为了使 A-B 接触面最小,即界面能最小以抵消附加自由度引起的聚合物构型熵的相应损失[33]. 因此,两嵌段共聚物最后自组织成 A-B,B-A,A-B 交替堆积的多层结构. 增加层厚度可以减少 A-B 区域间的界面面积,从而减少界面能,但层厚度的增加迫使聚合物链拉伸导致熵减少. 层的厚度 L_0 可以根据这两种相反趋势来确定,即 A-B 界面能和聚合物拉伸成沿 z 方向的弹性能(熵减少部分)达到平衡来确定. 当嵌段共聚物系统放置在容器中,容器尺寸与系统尺寸可以相比拟时,系统形貌受到容器的扰动常常出现戏剧性变化[34,35]. 通过边界的扰动,会导致系统

自由能焓和熵的损失.一方面,体相互作用要求嵌段共聚物形成其内禀周期 L_0;另一方面,由于平板提供的表面相互作用,驱动共聚物按界面的作用分离.竞争相互作用会驱动系统出现至少两个不相容的结构[34,35].可能出现的模式将根据相互作用的竞争因素择优出现.如果共聚物溶液放在一个容器底板上,与空气保持平衡时,液气接触界面将会出现凹凸不平的峰结构.但如果我们把对称的两嵌段共聚物构成的薄膜约束在宽度为 L 的两个平行板之间,凹凸不平的结构会被抑制,约束墙与聚合物的相互作用会改变层状结构的厚度和取向.一般说来,如果约束墙对构成嵌段共聚物的 A 和 B 聚合物是中性的,最低能量结构将使平衡图像取垂直于平板取向的多层结构,以便共聚物内禀周期 L_0 可以在任何平板间距离 L 下实现.当约束墙偏爱某一类聚合物时,共聚物形成的微畴尺寸和取向将变得复杂,层状结构的周期和取向相对于平板可以改变,其目的是以最大限度释放系统存在的失措.如果约束墙吸引某一类聚合物较强,层状结构的取向与平板平行,改变平板之间宽度 L 将改变层状结构的周期;如果约束墙吸引某一类聚合物较弱,当平板之间宽度 L 是层状结构的内禀周期 L_0 的整数倍时,层状结构的取向与平板平行.如果平板之间宽度 L 不是层状结构内禀周期 L_0 的整数倍,平板提供的表面相互作用和嵌段共聚物体相互作用的竞争产生的失措使层状结构的取向有可能垂直于平板.

15.5 复相分离的热力学

前面介绍了软物质自组装/自组织引起的各种相行为,我们发现软物质(比如复杂流体)通常由两种以上的物质构成,特别是软物质各种丰富的自组织行为常常是在相分离过程中实现的.因此,复相分离已成为软物质自组织的一个极其重要的方式.下面我们

以聚合物为例,对复相分离的热力学和动力学作简单介绍.

混合系统初始在高温时处在均匀混合的稳定区域,由于外界参数如压强或温度的突然变化,经一级相变淬火冷却到亚稳或不稳定相区域,开始进行动力学相分离.经过无限长时间后,系统完全分离成具有各自浓度的两个稳定相,期间系统将进行一个非平衡的动力学相分离过程.与其他各种互作用能量的竞争导致不同尺度下的相分离形状.生长过程中,首先是相互作用能量如界面张力起作用,随着一定尺寸的畴结构形成,流体动力学效应开始起作用,辅助界面张力驱动的相分离成各种有序的畴结构.相分离过程以完全无序的方式生成有序的斑图.此外,了解复相分离所产生的不同尺度下畴结构,也有助于我们理解其他软物质自组织形成的不同尺度结构以及相互作用竞争机制.

按照相分离生成斑图的畴尺寸大小,相有序可分为三类:宏观、介观和微观相分离,如图 15.14 所示[36].图 15.14(a)表示两种不相溶的聚合物由于界面张力(来自同类分子吸引、不同类分子排斥的短程作用)导致界面面积的减少,宏观相分离发生,最后形成宏观尺度下的两个共存相.如果系统是由两种不相溶聚合物(如 A 和 B)构成的嵌段共聚物,通过共价键约束抑制两种不相溶聚合物发生宏观相分离,最后形成大约 5~100 nm 的微观尺度下的成分调制结构,在 A 和 B 体积分数相等情况下形成如图 15.14(c)所示的结构.如果多分量混合物既包括 A 和 B 两种不同的聚合物,也有少量由 A 和 B 聚合物构成的两嵌段共聚物,于是共聚物作为一种表面活性剂分布在 A 和 B 聚合物界面,以减少两相界面张力,从而抑制了宏观相分离,形成介观畴尺寸的微乳液结构,如图 15.14(b)所示.

相分离热力学是研究相分离形成不同相共存的平衡态热力学.下面我们以聚合物为例,讨论由于相互作用导致相分离而形成不同尺寸畴结构的问题.

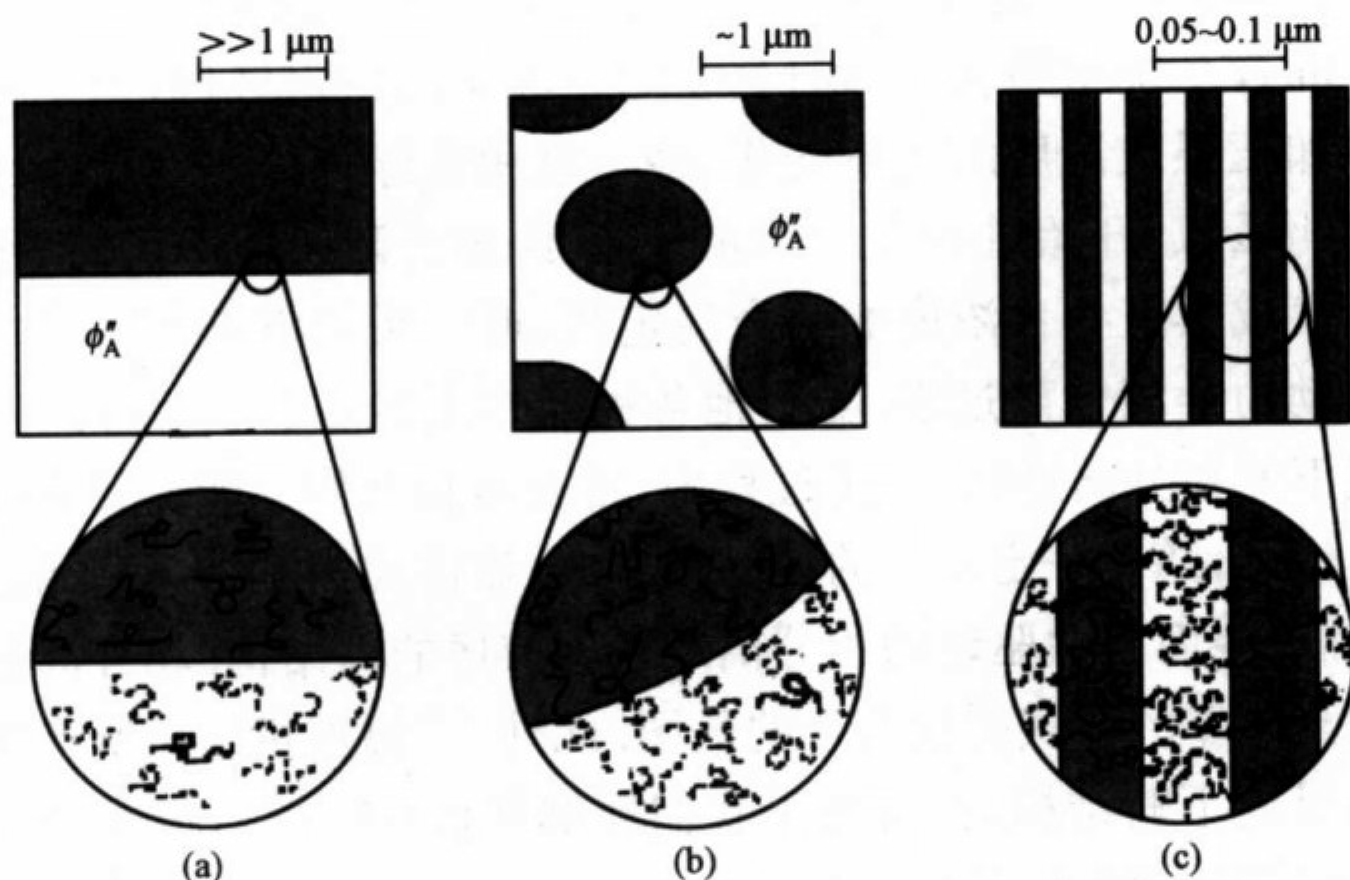


图 15.14　聚合物相行为的宏观、介观和微观相有序

(a) 热力学不相溶的两种聚合物混合系统产生的宏观相分离；(b) 不相溶的两种聚合物加入两嵌段共聚物充作活性剂稳定了介观相有序；(c) 两嵌段共聚物由于共价键束缚产生微观条纹相结构[33].

15.5.1　宏观相分离

混合物是否相溶取决于混合过程中系统的自由能变化是否小于零. 对于高分子聚合物混合，由于高分子聚合物的分子量很大，混合时熵的变化很小，而且混合过程焓变化常常大于零，因此，混合过程中自由能通常大于零. 这表明大多数高分子混合物是不相溶的，高分子混合物往往出现宏观相分离. 近 60 年前，Flory 和哈金斯独立给出高分子聚合物共混体系的自由能表达式，反映了这类系统中混合焓和混合熵的竞争. 在无规混合近似下，二元混合系统的 Flory-Huggins 自由能由互作用能和混合熵组成[37]：

$$\frac{\mathscr{F}}{k_B T} = \frac{\phi}{N_A}\log\phi + \frac{(1-\phi)}{N_B}\log(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi), \tag{15.7}$$

这里 N_A 和 N_B 分别表示 A 类聚合物和 B 类聚合物链段数，ϕ 表示 A 类聚合物的体积分数. 等式右边前两项表示混合熵，由于混合导致系统无序，长链比短链的混合熵更小，即混合熵随着 N 增加而减少. 等式右边第三项表示混合焓，可以大于零或小于零，取决于 AB 链相互作用强度 χ 的符号：

$$\chi \propto \frac{1}{k_B T}\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right], \tag{15.8}$$

其中 ε_{AB}，ε_{AA}，ε_{BB}分别为相邻的两个 A，B 分子、两个 A，A 分子和两个 B，B 分子之间的接触相互作用能. $\chi>0$ 有助于系统发生相分离. 对于聚合物，χ 与温度 T 有关，通常 χ 被假定为 $\chi=\alpha T^{-1}+\beta$(α 和 β 是两个常系数). 方程(15.7)是一个忽略了空间组分涨落的平均场理论. 当 $N=1$ 时约化为通常描述小分子混合物的热力学理论. 随着外界参数如压强或温度的变化，如果自由能在整个浓度范围内从单势阱变成双势阱形式，系统会发生相分离，最后形成的两共存相可根据自由能最小确定，即由 A 和 B 两共存相对应的双势阱的公切线决定 A 和 B 两相平衡：

$$\left.\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \phi}\right|_{\phi_A} = \left.\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial \phi}\right|_{\phi_B}. \tag{15.9}$$

如果我们用化学势定义 $\mu=\partial\mathscr{F}/\partial\phi$，方程(15.9)表示两相共存时的化学势相等($\mu_A=\mu_B$). 随着温度改变，两相的组分 ϕ_A 和 ϕ_B 也相应变化，于是不同温度下两相共存对应的组分值构成的曲线即为两相共存线. 混合体系从均匀相淬火到两相共存线内，会发生相分离. 如图 15.15 上曲线和下曲线分别给出了低临界溶液温度(low critical solution temperature，简称 LCST)相分离和上临界溶液温度(upper critical solution temperature，简称 UCST)相分离. 一般来说，长链高分子混合体系由于混合熵低，常常发生 LCST 相分离，即随着温度增加有可能导致相分离；如果链很短，有可能发生上临界溶液温度相分离，就像小分子系统随着温度淬冷时相分离发生一样.

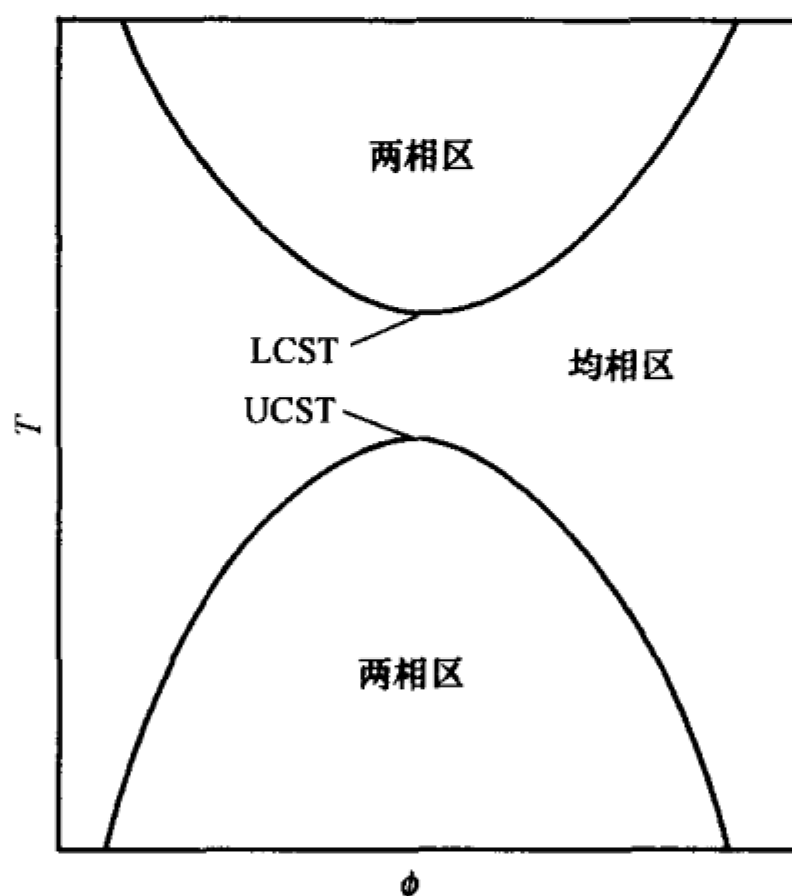


图 15.15　二元混合物相分离相图

由于低混合熵，高分子聚合物常常出现 LCST 相分离，即随着温度升高，相分离发生；而小分子混合物往往出现 UCST 相分离.

仔细分析发现，在两相共存线内自由能的二阶导数会出现大于零和小于零的情况，分别对应于混合相自由能为亚稳和不稳定. 由一系列自由能二阶导数等于零的点，即拐点

$$\partial^2 \mathscr{F} / \partial \phi^2 = 0 \tag{15.10}$$

形成的曲线，构成了区分混合物热力学不稳定和亚稳态的失稳线. 在失稳线内，混合物不稳定，将失稳分解(spinodal decomposition)出现自发相分离；而在两相共存线和失稳线间，为亚稳区. 最后，临界点(为 LCST 相分离的最低温度和 UCST 相分离的最高温度处)可根据自由能的三阶导数等于零得到：

$$\partial^3 \mathscr{F} / \partial \phi^3 = 0. \tag{15.11}$$

合并(15.10)和(15.11)式，我们得到二元聚合物临界组分

$$\phi_c = \frac{N_A^{1/2}}{N_A^{1/2} + N_B^{1/2}} \tag{15.12}$$

和相应的相互作用强度

$$\chi_c = \frac{(N_A^{1/2} + N_B^{1/2})^2}{2N_A N_B}. \tag{15.13}$$

对于对称聚合物混合($N_A = N_B$),$(\chi N)_c = 2$ 和 $\phi_c = 0.5$. χN 在聚合物相分离控制中是一个十分重要的物理量,反映了聚合物系统焓 $H(H \propto \chi)$和熵 $S(S \propto 1/N)$的竞争.

15.5.2 介观相分离

混合物界面或膜不仅在界面内可以伸缩,而且可以在垂直界面方向发生形变.界面张力的降低常常会抑制相分离的生长.介观相如微乳状液由于表面活性剂的加入,表面张力大大减小,这时非平面形变的弯曲模式导致的弹性能量不可忽略.德国物理学家 Helfrich 最早引入弯曲弹性自由能用来建立膜泡和膜的弹性模型[38]:

$$\mathscr{F}_c = \frac{k}{2}\int dS\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_0}\right)^2 + \bar{k}\int dS\,\frac{1}{R_1 R_2}, \tag{15.14}$$

这里$(1/R_1 + 1/R_2)/2$ 称为平均曲率,$1/R_0$ 称为自发曲率(反映两亲分子的极性头堆积与碳氢尾体积的竞争),$1/(R_1R_2)$称为高斯曲率,等号右边第二项与拓扑结构变化有关(如果膜泡无拓扑变化,则不必考虑).上式表示使自由能最小的平均曲率应为自发曲率,偏离自发曲率的形变所需花费的能量由弯曲模量 k 决定①,$\bar{k}$ 是与高斯曲率对应的弹性模量.通过组合 Flory-Huggins 自由能和弯曲弹性能,使用与宏观相分离相平衡同样的分析,可获得介观尺度下的微乳状液结构形成(介观相分离),得出介观相分离的二相共存线和失稳线.

15.5.3 微观相分离

如果混合系统是 A 和 B 子链构成的嵌段共聚物 A_fB_{1-f},这时 A 和 B 链形成单分量体系,不能发生宏观相分离,方程(15.9)

---

① 本书第 17 章将详尽讨论膜的 Helfrich 自发曲率模型.——编者注

不能描述最后的相共存状态. 不管怎样, 构成共聚物的 A, B 单体排斥相互作用 χ 仍试图保持 A, B 子链分离. 在高温下, 由于熵效应起主导作用, 系统形成一种类似于液体的无序结构, 但在低温下由于 A, B 子链排斥作用占主导地位, 导致一系列有序相结构, 随着组分浓度 f 改变, 结构会发生一系列转变如层状、圆柱和球状相等等. 对应于相互作用强度 χ 和共聚物结构(如链段数 N 和 A, B 组分浓度 f), 在给定温度下可获得一系列有序相相图. 我们首先考虑 A 和 B 链段浓度相等($f=1/2$)的情况, 当 $\chi>0$ 时嵌段共聚物中 A 和 B 链段接触的减少将使系统内能减少, 但这种 A、B 链段分离过程只能局域出现(图 15.14(c)), 而因此又引起链段拉伸, 导致系统位形熵的损失. 嵌段共聚物的位形熵 S 也正比于 $1/N$, 因此 χN 描述了微相分离中内能和熵效应的竞争, 它是控制微相分离的重要参数. 当 $\chi N \ll 10$ 时, 熵 S 贡献起支配作用, 嵌段共聚物以均匀态无规地分布. 增加 χ 或 N, 逐步让内能和熵的贡献平衡, 当 $\chi N \approx 10$ 时, 内能和熵贡献达到平衡, 进一步增加参数 χN 导致系统出现一级相变到有序态, 这时熵偏好但耗费能量的无序态转变成有序的周期层状结构. 当 $\chi N \gg 10$ 时, 能量贡献起支配作用, 嵌段共聚物形成高度有序的条纹相. 图 15.16 给出了以上结构变化的示意图. 在这种强分离极限下($\chi N \gg 10$), 有序结构的形成具有非常重要的实用意义[36].

如果 A, B 链段的浓度体积分数不相等, 结构将会发生相应的变化. 随着 f 的改变, 有序微结构的形状和堆积对称性受到影响, 减少或增加 f 使得共聚物两端堆积和链延伸的约束不对称, 导致不同的 f 下出现相应的新有序相对称性, 如图 15.17(a)所示. 对于聚苯乙烯(PS)和聚异戊二烯(PI)构成的嵌段共聚物, 当聚苯乙烯的体积分数 $f_s<0.17$, 聚苯乙烯形成的微球(PS sphere)以体心立方(body-centered cubic, 简称 bcc)结构有序地分布在聚异戊二烯的主体相中. 增加成分 f_s 到 $0.17<f_s<0.28$, 产生六角堆积的圆柱状(PS cylinder)微结构. 当 $0.28<f_s<0.34$ 时出现聚苯乙烯

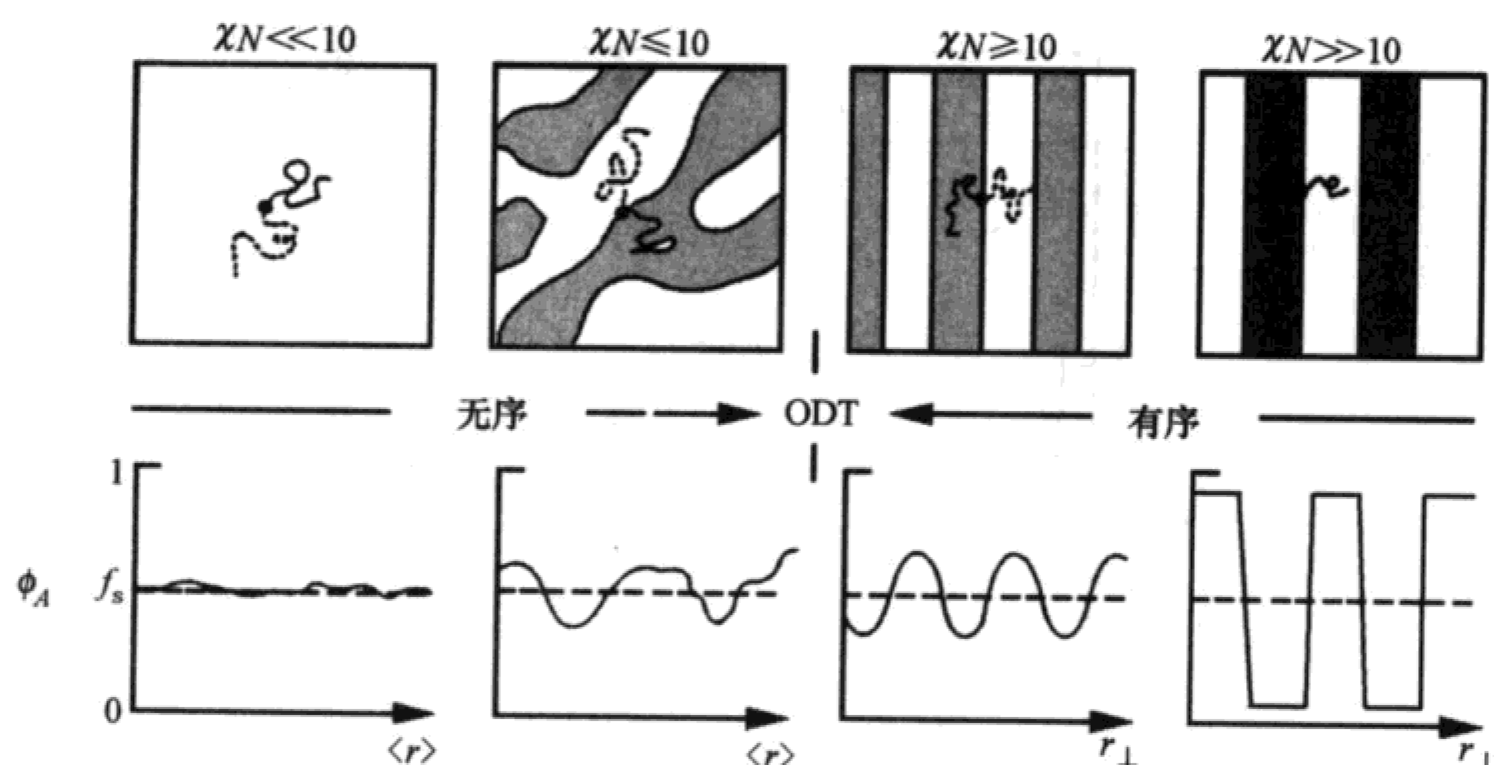


图 15.16 对称浓度下的嵌段共聚物(PS-PI)随着反映能量和熵竞争的参数 χN 改变而发生的结构变化

在 $\chi N\approx 10$,系统熵($\sim 1/N$)或能量($\sim\chi$)发生小的变化将分别导致有序状态 $\chi N\geqslant 10$)和无序状态($\chi N<10$). 随着体系从无序到有序转变(order-disorder transition,简称 ODT),相应的 A 链段浓度从均匀改变成周期调制. 图中 $\langle r\rangle$ 和 $r_\perp$ 分别表示平均空间距离与横向空间距离.

和聚异戊二烯构成的双连续金刚石(PS obdd)互联有序结构. f_s 处于 0.34～0.62 之间导致系统层状微结构(PS-PI lamellae)的出现,进一步增加 f_s 出现逆有序结构. 图 15.17(b)给出了改变 χN 和 f_s 导致 PS-PI 共聚物的相图[36].

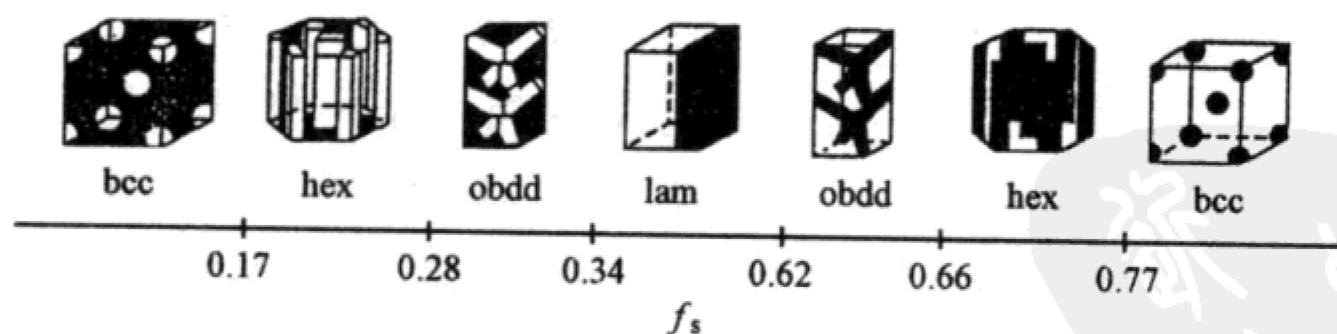


图 15.17(a) 改变(PS-PI)嵌段共聚物 A 和 B 链段的相对浓度引起的结构变化

f_s 是聚苯乙烯的体积分数. 图左边 bcc, hex, obdd 分别表示聚苯乙烯以体心立方、六角堆积和双连续金刚石互联有序地分布在聚异戊二烯的主体相中;图右边 bcc, hex, obdd 分别表示聚异戊二烯以体心立方、六角堆积和双连续金刚石互联有序地分布在聚苯乙烯的主体相中;而 lam 表示聚苯乙烯和聚异戊二烯构成的层状有序结构.

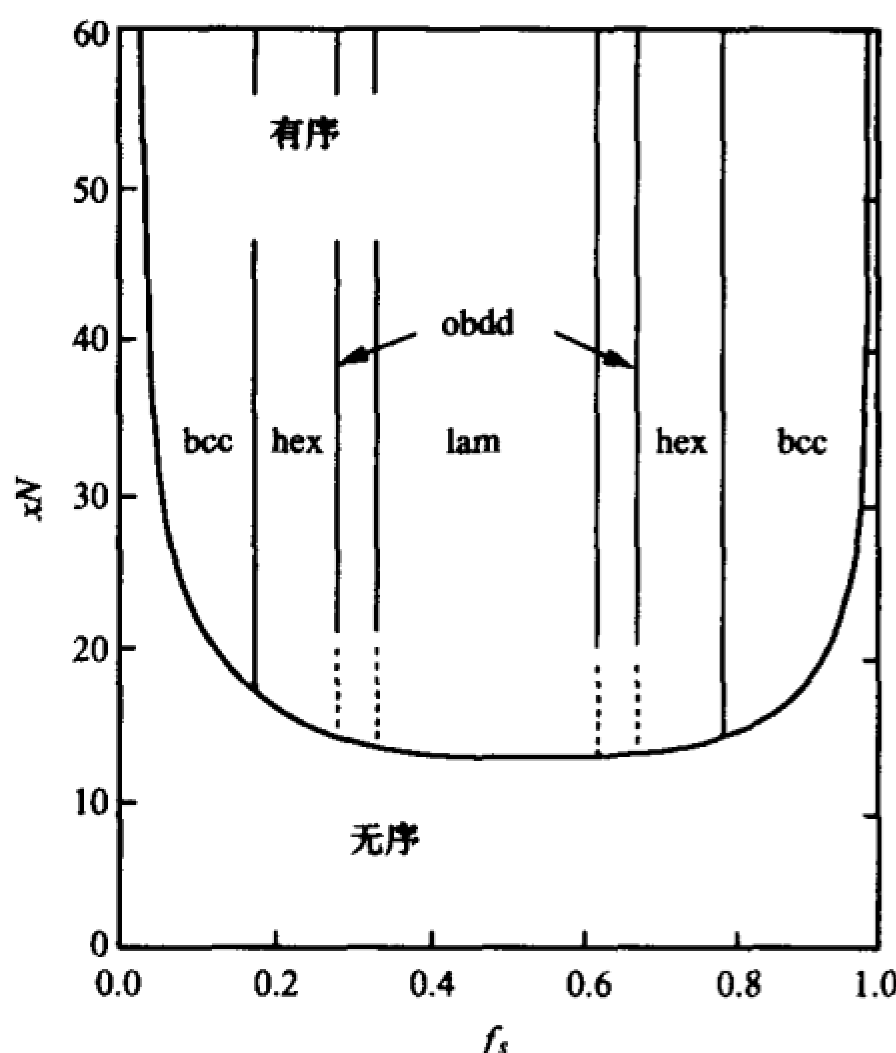


图 15.17(b)　(PS-PI)嵌段共聚物的相图
相应区域出现的结构与图 15.17(a)一致.

为了理解强分离极限($\chi N \gg 10$)下形成微观条纹相分离的物理机制,我们从竞争相互作用机制出发作进一步探讨.实际上,软物质如两亲分子或共聚物构成的系统常常出现微观尺度(几十埃)下规则的畴形状,如二维情形下的条纹和泡、三维情形下的片状结构和六角排列的球滴(微观相分离).大量物理化学系统在平衡时也会出现类似的规则畴状,似乎与微观相互作用的细节无关.这种周期性的结构特征提示人们用一种可能的普适机制来考虑问题.Seul 和 Andelman[39]采用唯象的金兹堡-朗道(Ginzburg-Landau)理论对微观相分离形成作了细致的分析.人们普遍认为,短程的吸引与长程排斥的竞争会导致局域的微观相分离.具有两种竞争因素的系统,例如磁系统、铁电流体由于长程库仑和极性相互作用的存在;复杂流体或软物质由于两亲分子或共聚物的存在;传统的二元混合物由于化学反应存在,都可能出现微观相分离.

我们考虑由两种两亲分子所组成的二维系统(图 15.18),其中一类两亲分子的体积分数为 ϕ,极矩为 μ,周期相的显示用调制结构序参数 $\phi(r)$来表示.系统的自由能 $\mathscr{F}$ 由短程吸引 $\mathscr{F}_\phi$和长程极化排斥 $\mathscr{F}_{\mathrm{d}}$ 两部分贡献组成:

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_\phi + \mathscr{F}_{\mathrm{d}}, \tag{15.15}$$

这里

$$\mathscr{F}_\phi = \mathscr{F}_0(\phi) + \frac{1}{2}\Lambda\int \mathrm{d}^2\boldsymbol{r} \cdot |\nabla\phi|^2 = \mathscr{F}_0 + \sigma l. \tag{15.16}$$

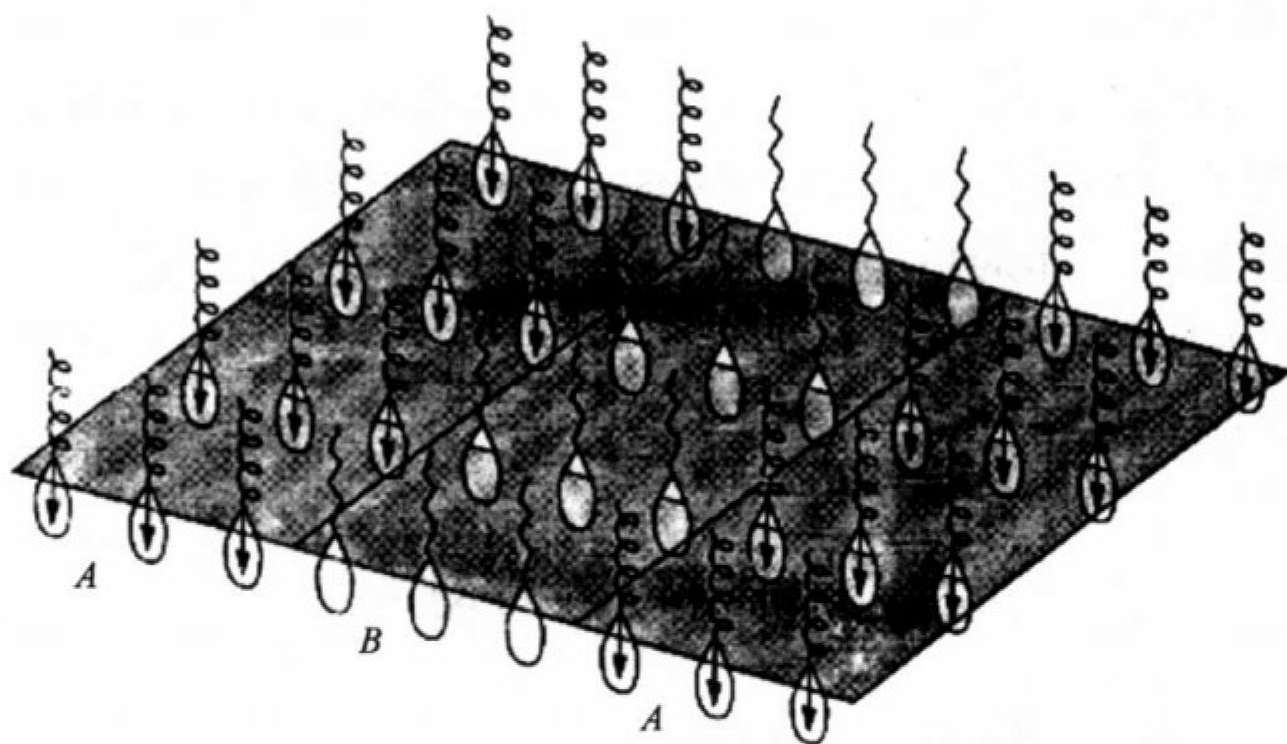


图 15.18 两亲分子(A 和 B)在油-水界面的示意图[39]

(15.16)式等号右边第一项为体贡献,为序参数 ϕ 的(金兹堡-朗道)级数展开形式,第二项是界面能(界面线张力 σ 乘界面长度 l).长程极化排斥部分 $\mathscr{F}_{\mathrm{d}}$ 为

$$\begin{aligned}\mathscr{F}_{\mathrm{d}} &= -\frac{\mu^2}{2}\iint \mathrm{d}^2\boldsymbol{r}\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}' \cdot \phi(\boldsymbol{r})g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\phi(\boldsymbol{r}') \\ &= -\frac{\mu^2}{2}\int \mathrm{d}^2\boldsymbol{q} \cdot \phi_q G(\boldsymbol{q})\phi_{-q},\end{aligned} \tag{15.17}$$

这里 $g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-3}$表示长程极性相互作用,$\phi_q$ 为 $\phi(r)$的傅里叶变换,即

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \phi_0 + \sum_q \phi_q \cos(\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}). \tag{15.18}$$

自由能 $\mathscr{F}$（方程(15.15)）的傅里叶变换为

$$\mathscr{F}_q = \frac{1}{2}\int d^2 q \cdot [-\mu^2 G(q) + \Lambda q^2]\phi_q^2, \tag{15.19}$$

这里 $G(q)$ 为 $g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = g(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)$ 的傅里叶变换. 稳定状态要求 $\partial\mathscr{F}_q/\partial q = 0$：

$$q = \frac{\mu^2}{2\Lambda} G'(q) \neq 0. \tag{15.20}$$

这表示方程(15.18)只保持一个调制频率，从而出现一个新的特征长度. 因此宏观相分离得到了抑制，导致微观尺度下 A 和 B 周期调制的条纹相形成，$\phi_s = \phi_0 + \phi_q \cos qx (q \neq 0)$. 序参数的这种空间周期调制是由于非局域极性相互作用和局域线张力的竞争结果. 此外，导致宏观相分离抑制的长程相互作用也可以来自于其他因素，详情参阅评论文章[39].

15.6 复相分离的动力学

15.6.1 相分离动力学的两种机制

相分离动力学一般分成两类(图 15.19)[36,40]：

(1) 成核生长(nucleation growth). 一级相变冷却到亚稳区域，少数相在多数相溶液中出现小滴. 从均匀相到成核相，最初小滴生长通过过饱和在溶液中自发出现. 畴尺寸的进一步增加通过小滴汇合或者粗化，即通过小滴蒸发引起大滴生长(图 15.19(a)). 由于聚合物的低扩散和高黏性，生长的第二阶段，即球状核生长融合成大核，是一个极其缓慢的热激活过程.

(2) 失稳分解. 快速冷却(淬火)到不稳定区域，长波涨落不稳定性导致系统会自发相分离，形成无序的双连续两相交织而成的结构(图 15.19(b)). 由于 $\partial^2\mathscr{F}/\partial\phi^2 < 0$，无能量势垒，涨落大，混合

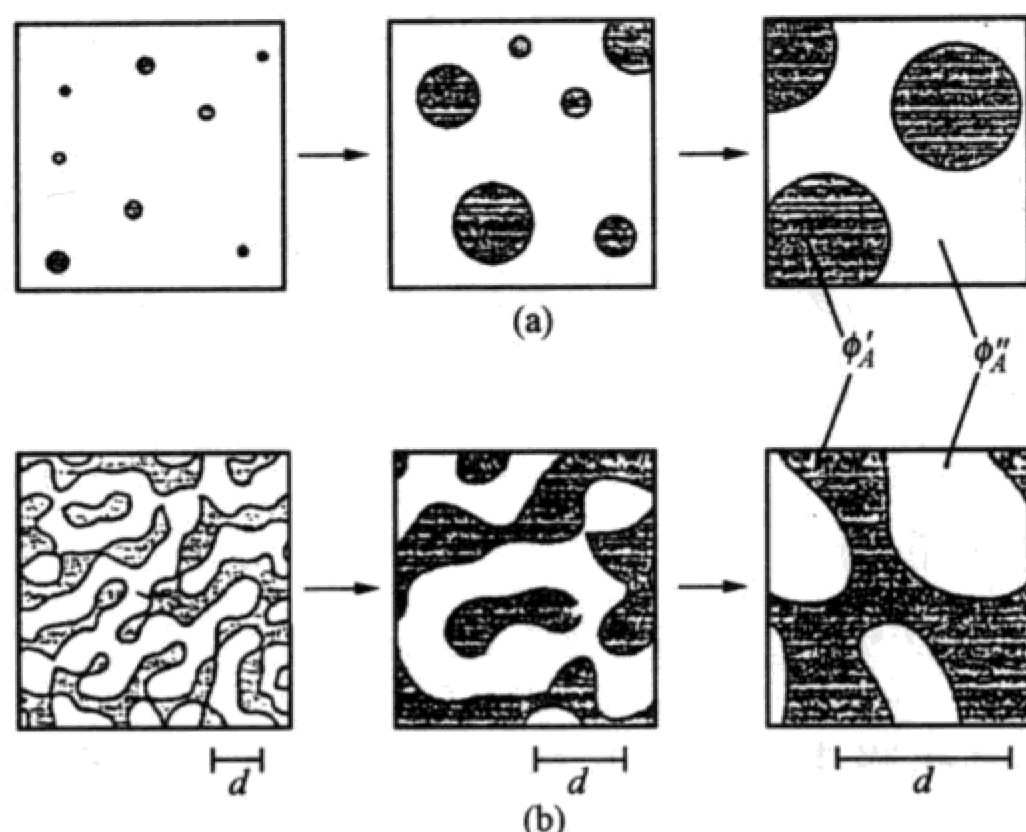


图 15.19 成核生长和失稳分解演化过程示意图[33]

(a) 成核生长；(b) 失稳分解. 图中 d 为双连续结构的典型尺度.

物自发相分离，这类相分离方式具有非常重要的应用价值. 下面我们介绍失稳分解相分离动力学的一般理论.

15.6.2 失稳分解动力学理论

我们假定样品 i 的浓度和质量流分别为 $\phi_i(\boldsymbol{r},t)$ 和 $\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{r},t)$，质量守恒的连续性方程要求[41]

$$\frac{\partial \phi_i(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{r},t). \tag{15.21}$$

对不可压缩的二元 A/B 混合物有 $\phi_A+\phi_B=1$，只存在一个独立的运动方程，因而可消去下标 i. 而 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=\phi(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{V}(\boldsymbol{r},t)$ 是由于化学势 μ 的不均匀引起的，即

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = -M(t)\nabla\mu(\boldsymbol{r},t), \tag{15.22}$$

这里 $\mu(\boldsymbol{r},t)=\delta\mathscr{F}(\boldsymbol{r},t)/\delta\phi(\boldsymbol{r},t)$ 实际上是系统相分离的驱动力.

对于混合系统，自由能由体贡献 $f[\phi(\boldsymbol{r})]$ 和界面张力的贡献两部分组成，即

$$\mathscr{F}\{\phi(\boldsymbol{r})\}=\int_{v}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\cdot\left\{f[\phi(\boldsymbol{r})]+\frac{1}{2}\Lambda|\nabla\phi(\boldsymbol{r})|^{2}\right\}. \tag{15.23}$$

(15.23)式等号右边第二项与混合物界面有关,描述产生两不同的均匀畴(A 和 B 相)界面需要的能量,$\Lambda>0$. 自由能密度 $f[\phi(\boldsymbol{r})]$是局域的均匀混合的自由能,在二相区域具有双阱结构. 合并(15.21)～(15.23)式,我们得到与时间有关的 Cahn-Hilliard-Cook 非线性扩散方程

$$\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=M\nabla^{2}\frac{\delta\mathscr{F}\{\phi(\boldsymbol{r},t)\}}{\delta\phi(\boldsymbol{r},t)}+\eta(\boldsymbol{r},t), \tag{15.24}$$

这里 $\eta(\boldsymbol{r},t)$是热噪声项(Cook 项). $\mathscr{F}$ 通常可写成金兹堡-朗道自由能形式:

$$\mathscr{F}=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\cdot\left[A\phi^{2}+B\phi^{4}+\frac{1}{2}\Lambda|\nabla\phi|^{2}\right], \tag{15.25}$$

故(15.24)式也称为具有守恒序参量的含时金兹堡-朗道方程. 自由能(15.25)式中唯一的相分离驱动力来自界面张力(同类分子吸引,不同类分子排斥),因而导致宏观相分离发生,最后演化成宏观尺度下的两个共存相. 如果计及长程排斥互作用,宏观相分离将会被抑制,这时自由能变成

$$\mathscr{F}'\{\phi(\boldsymbol{r},t)\}=\mathscr{F}\{\phi(\boldsymbol{r},t)\}+\frac{c}{2M}\iint\phi(\boldsymbol{r},t)G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\phi(\boldsymbol{r}',t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}', \tag{15.26}$$

其中 $\mathscr{F}$ 是标准的 Cahn-Hilliard 自由能函数(见(15.23)式),等号右边第二项是长程排斥项,$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$是拉普拉斯方程的格林(Green)函数 $\nabla^{2}G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$,$c$ 是长程排斥互作用的强度. 于是我们获得修正的 Cahn-Hilliard 扩散方程

$$\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=M\nabla^{2}\frac{\delta\mathscr{F}'\{\phi(\boldsymbol{r},t)\}}{\delta\phi}, \tag{15.27}$$

即

$$\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=M\nabla^{2}\frac{\delta\mathscr{F}\{\phi(\boldsymbol{r},t)\}}{\delta\phi(\boldsymbol{r},t)}-c\phi(\boldsymbol{r},t). \tag{15.28}$$

(15.28)式等号右边第二项的存在将抑制宏观相分离，在某一时刻后畴不再生长，出现钉扎现象.

我们要注意方程(15.28)没有考虑动力学相互作用，因此最后得到的微观斑图是由于不同力程下短程吸引和长程排斥作用竞争的结果，原则上由能量最小决定.在动力学相互作用存在下的非平衡系统中，微观斑图并不由能量最小决定.相互作用能量常常决定着相分离的趋势，即起始阶段.随着时间的演化，动力学相互作用开始起作用，试图释放两种对抗相互作用产生的矛盾(失措)，即抑制体系失措引起的拓扑缺陷，辅助体系迅速进入有序结构.此外，我们还可以推广上述理论于更复杂的多分量复杂液体系统的相分离研究.在复相分离的研究中，除了含时金兹堡-朗道理论之外，其他介观场论方法以及蒙特卡罗方法和分子动力学(molecular dynamics，简称 MD)方法也是非常有用的技术.限于篇幅，这里不作介绍.

15.7 讨　　论

自组装的基本问题和研究前沿

软物质是近年来兴起的凝聚态物理与化学(如超分子化学包括合成化学、聚合物和胶体科学)、材料科学(如自组装材料制备)及生命科学交叉的学科的新生长点.该方向应用性强，本身富有学术挑战，对新材料的制备、新结构的实现以及自组装纳米材料控制和设计具有十分重要的意义，也为材料工业可持续发展提供一定的物理基础.软物质物理学的研究特色具体表现在：(1) 研究对象主要来自化学和生物系统中的有机物质.(2) 通过化学自组装、合成和相分离等研究手段实现高度有序的新功能和新结构材料.(3) 侧重面已从凝聚态物理传统的相互作用能量机制变成动力学机制和熵效应起重要作用，其贡献对软物质有序结构的形成带来新的机遇.(4) 研究范围集中在探索亚微米和纳米尺度下有序微结构的物理特性.(5) 由于自组装带来的材料可设计和可控性，特

别是人工微结构新材料和新工艺制备技术的探索. 当前,自组装已成为所谓从小到大合成纳米和亚微米材料的基石,特别是生物制品和各种有用的日常物品制备的必需手段. 这使得软物质自组装/自组织研究成为日益重要的研究热点. 在物理学和化学领域,软物质物理学和超分子化学已分别成为学科研究的新生长点.

软物质的研究面临的新挑战包括: 研究对象日趋复杂;学科从单一走向多学科交叉;理论和实验的结合更为迫切(新材料的实现和预测需要物理学工作者来探索其物理机制);大量的基本问题有待解决,特别是软物质体系中动力学效应和熵效应如何产生各种尺度下的复杂有序结构,如何影响生长动力学,等等. 为此,提出各种有序微结构产生的物理机制和动力学引起的新生长规律,从而来控制和设计新材料、新器件和新工艺,具有非常重要的科学意义和实际应用价值.

当前,软物质物理学和超分子化学中许多问题缺少清楚的物理图像和机制. 软物质自组织中存在一些非常重要的问题: 软物质的相行为和受限条件下的纳米结构制备大多依赖于经验调节,有必要提出并建立完整的物理机制. 目前人们在从小到大的自组装过程以及复相分离中很少考虑动力学效应和熵效应,而这两个因素对软物质自组织的后期演化形貌和生长动力学起着至关重要的作用. 人们通常认为,流动、熵效应和涨落这些因素是不利于系统出现有序结构的. 而在软物质中,我们却往往观察到由于动力学效应、熵效应和外界涨落的引入,系统在纳米和亚微米尺度下形成高度有序的结构. 由于构成软物质的超分子结构更为复杂,所形成的斑图不仅具有空间的位置序,而且具有取向序和其他对称性,因此需要把现有理论推广到多分量序参数情形.

软物质研究的对象非常广泛,并且十分复杂,是一项物理学、化学、生命科学和材料科学交叉的学科领域(见图 15.20). 因此,物理学工作者面临的是一系列既有机遇、又富有挑战的课题,其相应的基本问题和研究前沿也显得丰富多姿. 其中,自组织现象特别

丰富,自组装技术特别重要,熵效应和动力学效应特别明显.目前,软物质自组装/自组织研究面临的主要挑战性课题及已有进展可概括为:

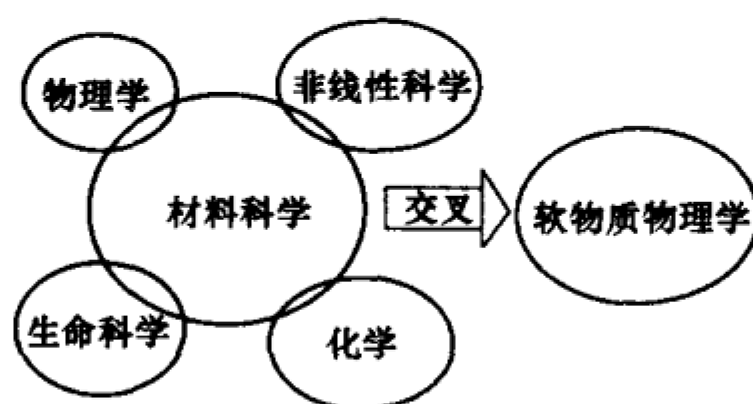


图 15.20 软物质涉及的多学科交叉示意图

(1) 从简单的有序结构到复杂的结构(如海绵状或有序的复杂液晶相)相变过程的统计物理研究:超分子自组装和分子聚集形成各种有序程度不同的结构(如胶体、微乳液、液晶等)过程中,随着分子浓度的增加,有序结构发生变化的相变机理仍是今后软物质研究的基本问题.

(2) 悬浮胶粒、微乳液或分子聚集体之间相互作用导致进一步的有序化过程,生物大分子的折叠以及晶化过程是今后软物质研究的主要方向.目前已取得的主要进展有:微乳液、胶粒等分散在各向异性介质(如向列液晶)中的聚集成链;耗散介质中外力驱动下的结构有序化研究;改变溶液组分,在临界涨落附近蛋白质结晶成核速度大大提高;超分子组成的高分子结构由于空间螺旋性会自组装形成更大的螺旋结构,等等.

(3) 对软物质形态变化过程中熵作用的理解:胶体颗粒在耗散介质(如聚合物溶液和液晶溶液)中聚集时熵作用的影响.

(4) 各种不稳定性导致软物质形貌变化是软物质物理学在生物技术和化学工业中具有重要应用背景的课题,包括复杂液体(如高分子溶融和超分子溶液)的相分离和相行为控制等.相互作用竞争(失措)反映不稳定模式的存在,这类系统的临界涨落如普适律还有待实验的进一步研究.

(5) 衬底和表面模板诱发软物质形貌变化是今后工艺、器件(如光子晶体)设计和新材料、新结构发现的重要途径. 主要进展有高分子聚合物和超分子混合溶液因衬底花样导致的微观相分离结构和采用溶胶-凝胶手段形成巨多孔晶体等.

由于软物质本身的特点,软物质形貌的可控制性和新材料的可设计性将使材料科学工作者不断地去研究、开发和实现新功能材料,同时需要物理学工作者不断地去探索新材料形成过程中形貌的变化和新有序结构产生的内在机制. 如何控制和设计软物质形貌的变化在材料制备和生产中具有重要的应用前景. 因此,研究软物质自组装/自组织过程中复杂相互作用的竞争、熵力和外界能量的驱动对自组织有序结构的形成具有重要的学术和实际意义,有助于我们理解软物质在不同尺度下的形貌(斑图)生成,结构稳定性和非平衡动力学演化和生长速度控制等机理.

最后必须指出,软物质的自组织不仅对软物质材料制备十分有用,对于硬物质(如半导体、磁性材料)的结构制备也非常有用. 利用软物质的自组装/自组织制备硬物质纳米和微米结构已成为近年来物理、化学和材料科学合作攻关的重要研究方向,特别是金属和半导体纳米材料(如纳米颗粒)的制备. 目的是应用它们作为光学和电学特性的材料. 量子尺寸效应是这些孤立纳米结构显示新物理现象的一个代表性例子. 这种自组织纳米颗粒也许会带来更令人兴奋的实用价值,原因是由于不同纳米颗粒间的光、磁和电相互作用也许会产生意想不到的物理特性. 我们知道,传统的物质微加工试图从体材料产生微器件(从大到小)的技术对制备纳米尺寸的结构并不是很有效,即便是采用最现代的平版印刷技术. 而从分子单体自组装形成分子聚集的纳米结构(从小到大)的技术克服了这一困难. 物质的自组装/自组织广泛存在于自然界,是构成生命和人类日常生活的基本前提. 了解物质的自组装/自组织,必然为将来生产许多尚未预见的新的合成材料(无论是软物质,还是硬物质)提供基本的思路和策略.

参 考 文 献

[1] Lubensky T C. Solid State Commun，1997，102：187

[2] de Gennes P G，Badoz J. Fragile Objects：Soft Matter，Hard Science，and the Thrill of Discovery，Copernicus. New York：Springer-Verlag，1996；卢定伟等译.软物质与硬科学.长沙：湖南教育出版社，2000

[3] Gelbart W M，Ben-Shaul A，Roux D. Micells，Membranes，Microemulsions，and Monolayers. New York：Springer-Verlag，1994

[4] Hasegawa H，et al. Macromolecules，1987，20：1651

[5] Gast A P，Russel W B. Physics Today，1998，51(12)：24

[6] Stutzmann N，et al. Nature，2000，407：613

[7] Sarfan S A. Statistical Thermodynamics of Surfaces，Interfaces and Membranes. Reading MA：Addison-Wesley，1994

[8] Taupin C. In：Daoud M，Williams C E. ed. Soft Matter Physics. Berlin，Heidelberg，New York：Springer-Verlag，1999

[9] 晏华.超分子液晶.北京：科学出版社，2000

[10] Witten T A. Rev. Mod. Phys，1999，71：S367

[11] 冯端，冯步云.放眼晶态之外：漫谈凝聚态物质之二.长沙：湖南教育出版社，1994

[12] Frenkel D. Physica A，1999，263：26

[13] Lekkerkerker H NW，Stroobants A. Nature，1998，393：305

[14] Zhou H J，Zhang Y，Ou-yang Z C. Phys. Rev. Lett.，1999，82：4560

[15] Israelachvili J N. Intermolecular and Surface Force. New York：Academic Press，1992

[16] Pande V S，Grosberg A V，Tanaka T. Rev. Mod. Phys. 2000，72：259

[17] Wolynes P G，Ounchic J N，Thirumalai D. Science，1995，267：1619

[18] Chan H S，Dill K A. Phys. Today，1993，46(2)：24

[19] Shinbrot T，Muzzio F J. Nature，2001，410：251

[20] Daniel J C，Audebert R. In：Daoud M，Williams C E. ed. Soft Matter Physics. Berlin，Heidelberg，New York：Springer-Verlag，1999

[21] Adams M，et al. Nature 1998，393：349

[22] Xiao C M，Jin G J，Shi X D，Ma Y Q. Phys. Rev. E，2000，64：011402；Stavans J. In：Skjeltorp A，Edwards S F. ed. Soft Condnsed Matter：Configurations，Dynamics and Functionality. Netherlands：Kluwer Academic，2000. 13

[23] Gido S P. Nature, 1999, 398: 107
[24] Chen Z R, et al. Science, 1997, 277: 1248
[25] Muthukumar M, Ober C K, Thomas E L. Science, 1997, 277: 1225
[26] Liu J W, Ma Y Q. Phys. Rev. B, 2002, 65: 024102
[27] Liu J W, Ma Y Q. J. Chem. Phys., 2000, 113: 6398
[28] Mu Y, Ma Y Q. J. Chem. Phys., 2002, 117: 1686
[29] Liu J W, Ma Y Q. Phys. Rev. B, 2001, 63: 024101
[30] Ma Y Q. Phys. Rev. E, 2000, 62: 8207
[31] Tang Y L, Ma Y Q. J. Chem. Phys., 2002, 116: 7719
[32] Goldacker T, Abetz V, Stadler R, Erukhimovich T, Leibler L. Nature, 1999, 398: 137
[33] Bates F S, Fredrickson G H. Physics Today, 1999, 52(2): 32
[34] Kellogg G J, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 2503
[35] Turner M S. Phys. Rev. Lett., 1992, 69: 1788
[36] Bates F S. Science, 1991, 251: 898
[37] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1979
[38] Helfrich W Z. Naturforsch, 1973, 28a: 693
[39] Seul M, Andelman D. Science, 1995, 267: 476
[40] 冯端等. 金属物理学. 第二卷. 北京: 科学出版社, 1990
[41] Glotzer S C. Ann. Rev. Comput. Phys. II, edited by D. Stauffer. Singapore: World Scientific, 1994

第 16 章　软物质聚集的模型研究[①]

第 15 章从总体上阐述了软物质自组织的各种形式、可能的物理机制、控制途径及其潜在的应用. 本章将以一些单聚集体和多聚集体为例，具体讨论在软物质聚集现象中系统组元(粒子)性质和外部条件对聚集形态的影响、聚集体随时间演化的规律及其生长机制以及聚集形态对材料性质的影响. 在研究软物质聚集特性时，我们将特别注意与这些问题相对应的具体模型的使用.

软物质的一个重要特点是柔软，易受外力和热涨落的影响. 软物质的行为与硬物质(传统意义上的固体)的行为相比，有很大差别. 当系统的温度和体积不变时，系统的热力学平衡相由自由能 $\mathscr{F}=E-TS$ 极小决定. 对于硬物质，热涨落可视为微扰，故由内能 E 极小决定系统的平衡相结构；与此相反，对于软物质，与 TS 项相比内能显得很小，或者内能与系统的组态变化无关，因此平衡相结构决定于熵极大. 软物质的一个惊人性质是它的自组织能力——产生一种远大于软物质组元的整个空间范围内协调一致的有序，表现为其组成部分与整体以某种方式相似. 当系统由非平衡态演化到平衡态时，软物质的组成粒子聚集成具有标度对称性的结构形态，它与硬物质有序结构所具有的平移和旋转对称性截然不同[1-3].

构成软物质的组元的尺寸较原子尺度大得多. 例如高分子聚合物通常由 $10^3\sim10^5$ 个结构单元(小分子)组成. 又如胶体是微粒散布于分散介质(dispersing medium)中的分散体系，其中微粒尺

---

① 本章由武汉大学物理系邹宪武撰写. 本工作曾得到国家自然科学基金和教育部重点科技项目基金的资助.

寸为 10 nm～1 μm 的数量级.此尺寸足够大,量子效应可忽略;但又足够小,布朗运动有显著影响.再考虑到熵在确定软物质的结构、性质及其转变方面有着重要作用,所以研究软物质聚集时,可采用经典动力学方法.在计算模拟中,可采用分子动力学和蒙特卡罗等方法.

粒子受无规扩散运动和一些协同因素支配下发生的聚集是常见和重要的软物质聚集现象.显然,研究组元性质和外部条件对其聚集形态的影响,聚集随时间演化的规律及其生长机制以及聚集形态对材料性质的影响是非常重要的.

本章共分 3 节,在 16.1 和 16.2 两节中我们将分别就单聚集体和多聚集体两种情况结合具体的模型计算,讨论和分析影响聚集体形态的系统内外部因素、聚集体演化及生长机制.16.3 节则通过一个具体实例,讨论聚集形态对材料性质的影响.

16.1　单聚集体

聚集开始时,有一个种子作为核心,后续的粒子围绕此核心逐个聚集,则生长单聚集体.在浓度很低的情况下,各聚集体之间的距离大于粒子移动的距离,则每个聚集体也可看做单聚集体.DLA 模型很好地描述了通过扩散运动粒子围绕着种核逐个黏附所生成的单聚集体[4].DLA 模型已成功地应用于模拟电化学沉积、晶体生长、黏性指进、介电击穿和胶体凝聚等许多扩散系统的图样形成[5—10].

16.1.1　组元性质的影响

以 DLA 为例，当粒子的吸附率不同或参与聚集的两种粒子的尺寸比不同时，所形成的聚集图样会随之改变.

我们用蒙特卡罗方法研究了粒子尺寸对两组分系统扩散置限聚集的影响[11]. 所研究的二维系统由尺寸不同的两类粒子组成. 以 σ^* 表示此二组分系统中大粒子对小粒子的直径比,以 x_n 表示大粒子的粒子数浓度. 图 16.1 给出了单组分 DLA 团簇(图 16.1(a))以及两组分 DLA 团簇 $x_n=0.1\%$,$\sigma^*=20$(图 16.2(b))和 $x_n=2\%$,$\sigma^*=20$(图 16.2(c))的形态. 从图可见,少量大粒子的加入明显地改变了团簇中的质量分布;而且,大粒子成为新的生长中心,在大粒子处出现一些新的分枝. 这两者都导致分形维数(以下简称分维)的增加. 再添加少量大粒子($x_n=2\%$),团簇形态就完全由大粒子主宰,与单组分 DLA 团簇形态一样. 图 16.2(a)给出了两组分 DLA 团簇的分维 D 随大粒子尺寸比 σ^* 和粒子数浓度比 x_n 的变化关系. 当大粒子浓度为 0 或高于 2%时,$D=1.71$,与单组分 DLA 团簇的 D 相同;而极少量的大粒子($x_n\approx0.1\%$)能使 D 急剧增加;当大粒子尺寸比很大时(例如 $\sigma^*>30$),D 可大到接近空间维数 2 的值. 上述大粒子浓度 x_n 的些许变化导致两组分 DLA 团簇 D 的急剧改变,归因于大粒子的质量对整个团簇的质量起决定性作用. 图 16.2(b)以大粒子的质量浓度比 x_m 作为横坐标给出了大粒子的质量浓度比对二组分 DLA 团簇 D 的影响. 从图可见,当 $\sigma^*\approx20$ 时,$x_n=0.1$ 相当于$x_m=40\%$;而当 $\sigma^*\approx30$ 时,$x_n=0.1\%$ 相当于 $x_m\approx60\%$. 也就是说,当大粒子的质量浓度比分别达到 40%和 60%时,才出现 D 的最大值.

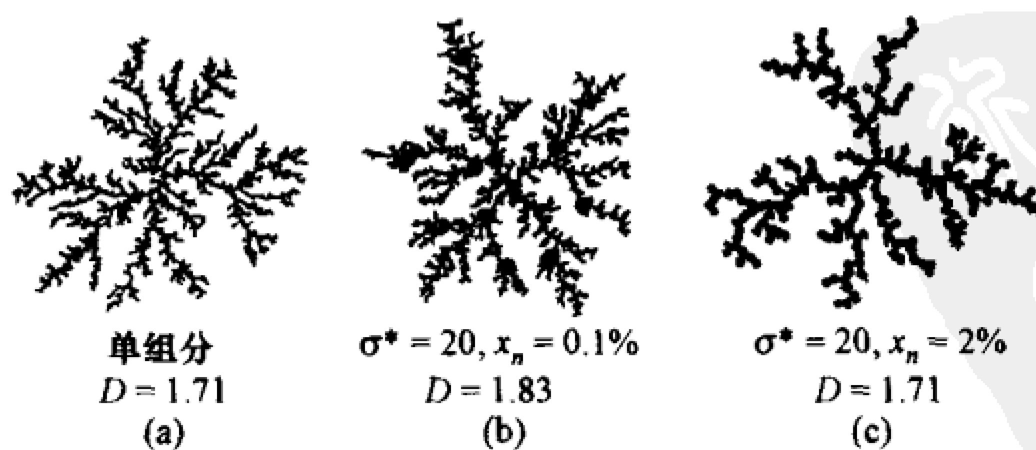


图 16.1 DLA 团簇的形态及其分形维数

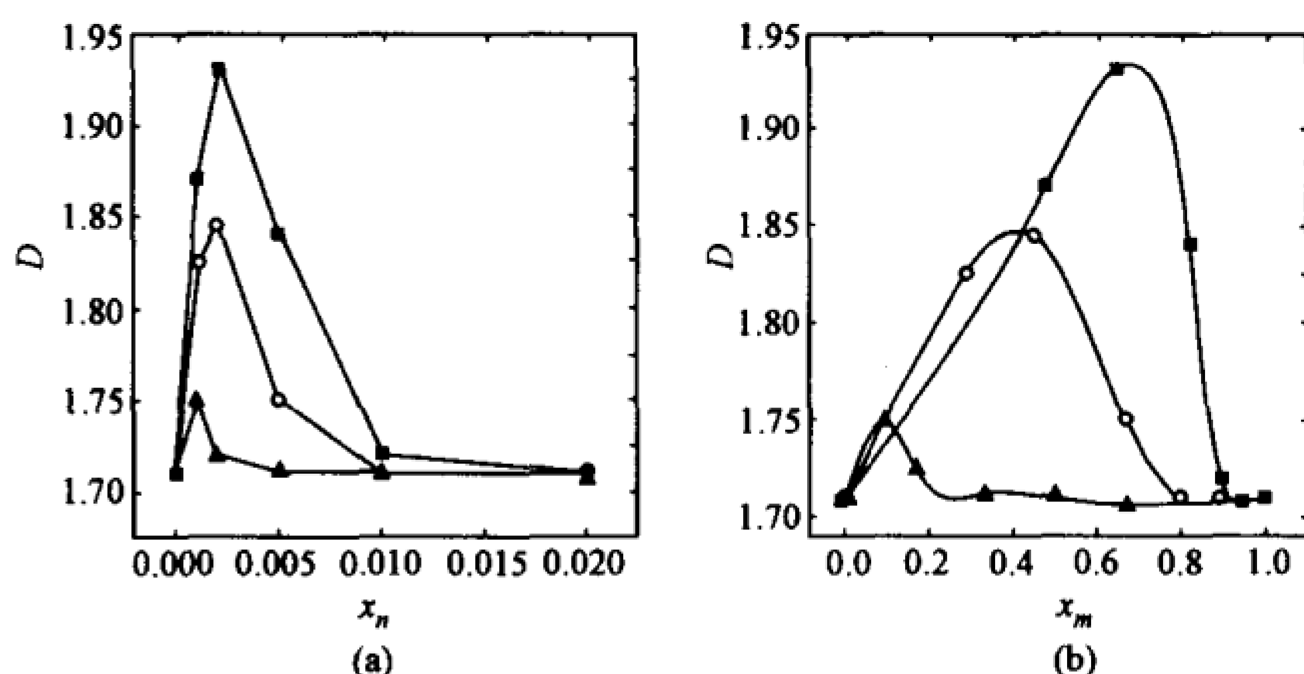


图 16.2 两组分 DLA 团簇的分形维数与大粒子浓度以及大粒子和小粒子的尺寸比之间的关系

(a) 粒子数浓度;(b) 质量浓度($\sigma^*=10$(三角),20(圆圈)和 30(方块)).

我们还研究了黏附率对扩散置限聚集的影响.黏附率定义为一个随机行走的粒子运动到已形成的团簇旁边黏附到团簇上的几率,用 S 表示. $S=1$ 表示必定黏附,前面讨论的 DLA 模型就是这样,只要粒子运动到种核或由种核生成的团簇的旁边就立即粘上. $S=0$ 是另一个极端,粒子运动到团簇旁边并不粘上,随后又离开了.一般情形是 $0\leqslant S\leqslant 1$,粒子以几率 S 黏附在团簇上.和前面讨论的 $S=1$ 的 DLA 团簇比较,随着黏附率的减少,团簇的分枝变粗,分维增大.当 S 很小时,生成致密的"饼状"团簇,其分维 $D\approx 2$.此时,团簇的周边各点具有相等的生长几率,这正是 Eden 模型[12]的生长规律.图 16.3 表示 DLA 团簇的分维与黏附率的关系.从图可见,随着黏附率的减少,分维缓慢增加,这对应于团簇的分枝逐渐变粗.当 S 达到阈值 $S_c=0.05$ 后,分维急剧增加,逼近空间维数值 2.阈值 S_c 标志着从较疏松的

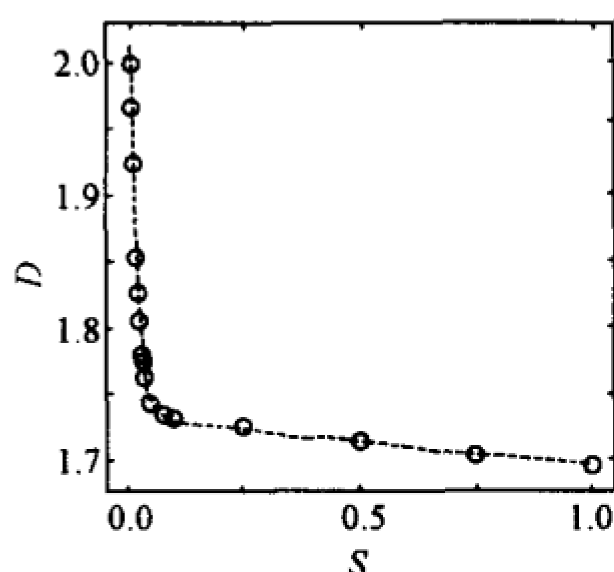


图 16.3 DLA 团簇的分形维数与黏附率的关系

枝形生长到致密的饼形生长的转变. 小于此阈值,运动粒子遇到团簇的分枝时,有较多机会脱开,继续无规行走,以致能填充枝间的空隙,生成饼状团簇.

16.1.2 协同因素的影响

自然界中有许多现象是受随机因素以及与其共同起作用的协同因素支配而逐渐演化、发展的,例如疾病的传播、都市的发展[13]和股票市场的涨落[14]等. 它们虽然不是具体的软物质,但表现出的规律性却与软物质的聚集有许多相似之处. 所以,研究软物质聚集所发展的一些方法和所得到的规律可扩展用于研究生物、化学、卫生、环保、地质采油、交通、城市规划乃至经济等领域中受随机因素及某些协同因素支配的复杂性问题.

我们采用蒙特卡罗方法研究了传染病的传播和疫区的发展与控制问题[15]. 在模拟中,采用了正方格子. 空格点表示健康粒子;格点可能为两类粒子所占据:患病粒子 S 和免疫粒子 I. 在初始时刻 $t=1$,将一个 S 粒子置于坐标原点. 在格子上随机选取一空格点,它分别有 qp 或 $q(1-p)$ 的几率转变为 S 粒子或 I 粒子占据的位置. q 为致病率,取值在 0 与 1 之间,它表示在被感染的健康人群中,有 q 的几率成为病人,另有 $1-q$ 的几率产生抗体,成为免疫者. p 是感染率,它可以从如下推导得到: 采用长程相关的逾渗模型,一个健康者被第 i 个 S 粒子感染的关联几率可表示为

$$p_i = 1/r_i^{\alpha}, \tag{16.1}$$

式中 r_i 是从表示健康者的空格点到第 i 个 S 粒子的距离;$\alpha(\alpha \geqslant 0)$ 是与病菌(或病毒)的传播方式有关的关联指数. 此健康者未被第 i 个 S 粒子感染的几率为 $1-p_i$. 当考虑了所有 S 粒子对此健康者的影响时,总关联几率

$$p = \sum_{i=1}^{N} p_i,$$

式中 N 是当前已有的 S 粒子的数目. 每次随机选择一个空格点,

先计算 p，以 p 的几率将此空格点转换为被粒子占据的格点，再按 q 和 $1-q$ 比例将此格点上的粒子分别标注为S粒子和I粒子. 重复上述操作，直到疫区达到预先设置的上界尺寸或者是不能继续扩大为止. 由于每个病菌(或病毒)的寿命是有限的，在一定条件下疾病的传播是可控制的. 如果在一段相当长的时间 Δt 后，仍不出现新病人，就认为疫区不再发展，传染病受到控制. 本工作表明，取 $\Delta t=20\ \overline{\Delta t}$ 即已足够($\overline{\Delta t}$ 是先前一个S粒子的平均生长时间).

图16.4给出了 $q=1$，$\alpha=1.5$，2.5和1000时S粒子的空间分布. 致病率为1，表示只要感染上了就会生病. 传播距离衰减指数 α 与病菌或病毒的传播方式有关. 在图16.4(a)中，$\alpha=1.5$ 为弱关联极限，此时 $p\approx 1$，病菌或病毒可以随风传播到各处，患病者随机地散布在小区各处. 随着 α 的增加，病菌和病毒的传播距离受到限制，患病者分散地集中在某些地点，此即图16.4(b)的情形. $\alpha=1000$ 是强关联情形，按(16.1)式 $p=1(r=1$，最近邻处)或0(其他各处)，这相当于病菌或病毒靠接触传染，健康者一个挨一个地被感染上. 致病率为1表明，凡被感染的健康者皆致病，无一幸免. 在此情况下，代表患病者的S粒子形成一个致密的饼状团簇(见图16.4(c))，这相当于Eden模型的生长. 致病率 $q\neq 1$ 会怎么样呢？图16.5画出了 $q=0.593$，$\alpha=1.5$，2.5和1000时S粒子和I粒子的空间分布. $q\neq 1$ 时，被感染者成为患病者和免疫者的几率各为 q 和 $1-q$. 在图16.5(a)中，$\alpha=1.5$ 时，患病者和免疫者较均匀地散布在整个区域，但弥散度不如 $q=1$，$\alpha=1.5$ 时大. 当 $\alpha=2.5$ 时，患病者零散地相对集中在某些地点，周围散布着一些免疫者减缓了疾病的传播(见图16.5(b)). 当 $\alpha=1000$ 时，患病者只能一个挨一个地感染健康者，并把他们变成患病者或免疫者. 在致病率足够小(小于某一阈值 q_c)时，表示被感染者S+I粒子团簇生长到一定程度后，免疫者的I粒子有可能占据团簇的整个周边位置，表示患病者的S粒子被围在团簇的内部，不再与外面的健康者接触，疾病难以传播，疫区受到控制，如图16.5(c)所示. 显然，阈值 q_c 与关联指

数 α 有关.

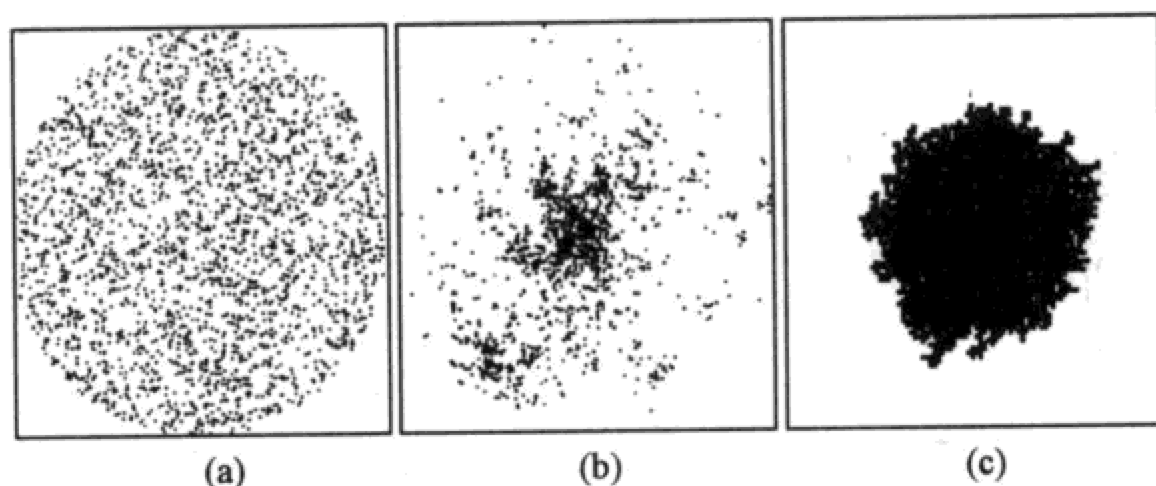


图 16.4 致病率 $q=1$、关联指数 $\alpha=1.5$(a),2.5(b)和 1000(c)时 S 粒子的空间分布形态

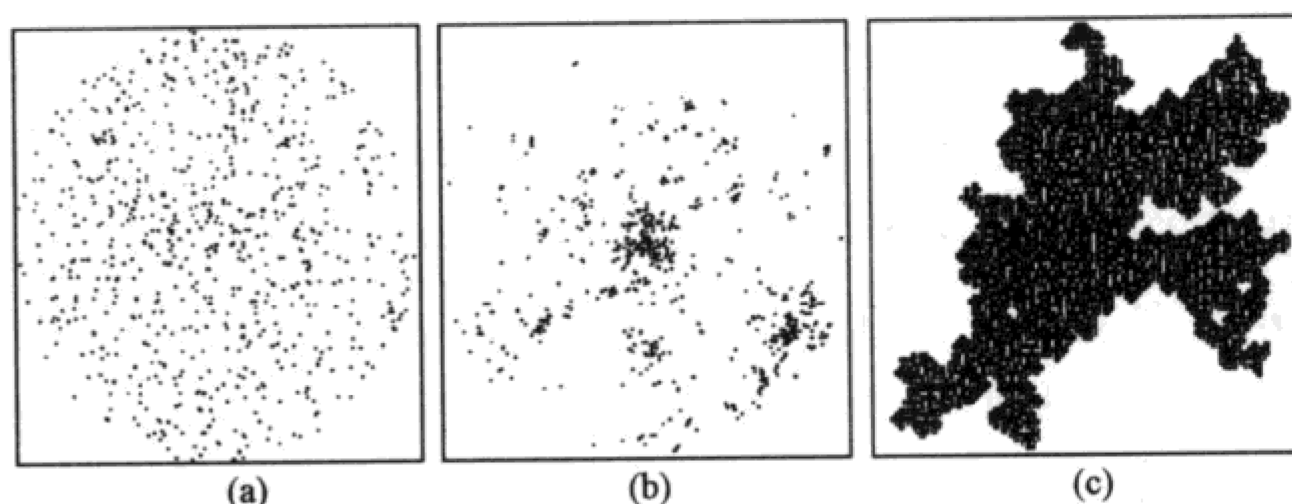


图 16.5 $q=0.593$,$\alpha=1.5$(a),2.5(b)和 1000(c)时 S 粒子(实方块)和 I 粒子(空心方块)的空间分布形态

图 16.6(a)给出了 $q=1$ 和 0.593 时 S 粒子团簇的分形维数 D 与关联指数 α 的关系. 当 $\alpha\to\infty$时,如果 $q=1$,我们的模型蜕化为 Eden 模型,两者的 D 值是一致的(1.93 和近于 2);如果 $q=q_c=0.593$,我们的模型又回到了 Leath 逾渗,两者的 D 值完全一样(91/48 和 1.89). 当 $\alpha=0$ 时,我们的模型简化为位置逾渗,从图上得到 $D=0.72$. 图 16.6(b)画出了致病率阈值 q_c 与关联指数 α 的关系. 当 $\alpha<2$ 时,$q_c=0$,表示团簇可以无限制地长大,疫区将不断扩大,传染病难于控制. $\alpha>2$ 后,存在阈值 q_c,只要致病率小于此值,团簇长到一定大小后就不再增长,疫区保持在有限范围,传染病易于控制. q_c 随 α 的增大而增加,当 $\alpha=1000$ 时,$q_c=0.593$,这也是二维方格子逾渗的阈值.

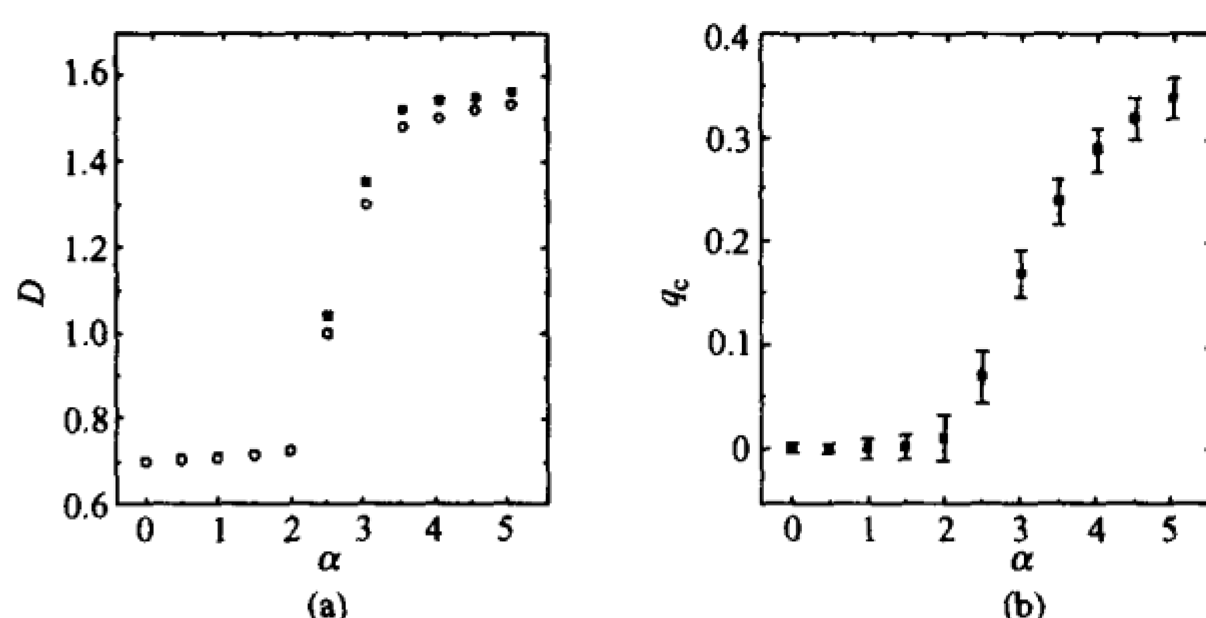


图 16.6　分形维数(a)和致病率阈值(b)与关联指数的关系

图(a)中，方块对应于 $q=1$，圆圈对应于 $q=0.593$ 时团簇的分形维数.

在图 16.6 上，对于表征患病者分布的 S 粒子团簇的分形维数 D 以及对于决定疫区扩展能否自动停止的致病率阈值 q_c，在关联指数 $\alpha=2$ 处都有一个跃变. 这预示着 $\alpha=2$ 是两种不同的生长方式的转变点. 让我们考查受某个 S 粒子的感染，周围新生长的 S 粒子中处于圆周外的 S 粒子数比率 P_d，它定义为离此 S 粒子距离为 d 的圆周外的 S 粒子数与全部 S 粒子数之比：

$$P_d = \sum_{r=d}^{\infty} qp(r) \Big/ \sum_{r=1}^{\infty} qp(r). \tag{16.3}$$

用积分代替求和将上式作近似，得 $P_d=(r^{2-\alpha}|_a^{\infty})/(r^{2-\alpha}|_1^{\infty})$，粗略地有 $P_d\approx 1(\alpha<2)$ 和 $P_d\approx d^{2-\alpha}(\alpha>2)$. P_d 的不同表示两种生长类型：当 $\alpha<2$ 时，S 粒子随机散布生长，因 $r>d$ 的区域比半径为 d 的圆的面积大得多，故有 $P_d\approx 1$；而在 $\alpha>2$ 时，处于某距离之外的 S 粒子数与全部粒子数的比率与此距离呈指数衰减，S 粒子呈密集型生长. $\alpha=2$ 是从随机散布生长到密集生长的转变点.

16.2　多聚集体

在远离平衡态时，由于浓度涨落，系统中形成多处核心，并长

大成许多小团簇.一些小团簇在长大过程中还可能连成较大的团簇.这些团簇的长大与合并,形成多聚集体.

16.2.1 多聚体团簇尺寸、形态及其随时间演化的描述

作为例子,我们研究了系统从高温气相急冷到气-液两相区的过程[16].图 16.7 给出了蒙特卡罗模拟从约化温度 $T=5.0$ 急冷到 $T=0.5$ 时系统形态随时间的演化.在起始时刻,粒子基本上呈现气态的随机散布形态.随着时间的增加,液畴(团簇)出现并长大,相邻液畴并合成更大的液畴.从图 16.7 可以看出,这些液畴的大小不相等,形状很不规则.随之产生的问题是:(1) 这些畴的尺寸怎么度量?此多聚集体的形态如何描述?(2) 畴随时间的演化遵守什么规律?用什么量度量?(3) 畴的生长机制是什么?下面我们从自组织结构的特点出发,提出这些问题的解决办法,然后用蒙特卡罗模拟验证.

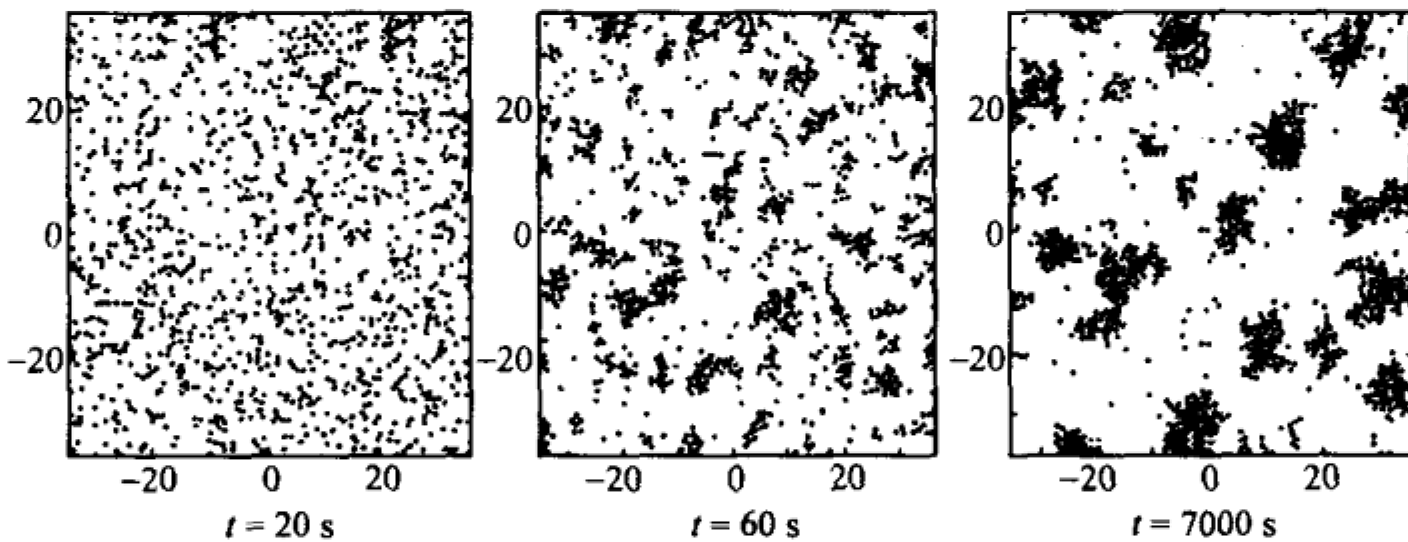


图 16.7 从高温气相区(温度 $T=5.0$)急冷到气、液两相区系统形态随时间 t 的演化

(1) 理论分析

① 畴的平均尺寸用特征长度表征,多聚体形态用分维描述.

我们可用一个叫特征长度的物理量来表征畴的平均尺寸.

我们将多聚集体中的各个畴按每畴的粒子数目进行分类.在 t 时刻,有 $N_i(t)$ 个第 i 类畴,每畴有 g_i 个粒子,则按重量平均的每畴的平均粒子数

$$n_w(t)=\sum_i g_i g_i N_i(t)\Big/\sum_i g_i N_i(t),\tag{16.4}$$

对于一个具有自组织结构的畴，其粒子数 g 和回转半径 R_G 之间存在标度关系：

$$R_G\propto g^{1/D},\tag{16.5}$$

式中 D 为分形维数.推广到多聚集体系统，如果用特征长度 $l(t)$ 表征此系统中畴的平均尺寸，则它和每畴的平均粒子数之间也应存在标度关系：

$$l\propto(n_w)^{1/D}.\tag{16.6}$$

② 畴和聚集体形态随时间的演化用生长指数表征.

由于畴生长的自组织特征，在经历初始生长的一段时间后，进入渐近生长阶段.此时，特征长度与生长时间之间存在标度关系：

$$l(t)\propto t^{\alpha'}\quad 或\quad n_w(t)\propto^{\alpha' D},\tag{16.7}$$

α' 是生长指数，它描述畴随时间长大的快慢程度.

③ 畴的生长机制可根据聚集体的生长指数分析得到.

聚集体的生长规律由生长机制决定，即每种生长机制有对应的生长指数，因而根据生长指数可以了解此聚集体是由哪种生长机制产生的.

团簇生长可用粒子数反应率方程描述：

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t=g_n-l_n,\tag{16.8}$$

式中 n 为团簇中的粒子数.此方程表示进出团簇边界的粒子流是气相中单粒子碰到团簇表面因而加入团簇的得到率 g_n 和从团簇表面蒸发的失去率 l_n 之差.Koch 等假设气相中原子运动是动理学的，可以忽略它们之间的相互作用和影响.根据动理学理论

$$g_n=n_v(t)S(T/2\pi m)^{1/2},\tag{16.9}$$

$$l_n=AS\exp(\alpha_s/R-\phi/T),\tag{16.10}$$

式中 $S=2\pi R$ 是二维团簇的表面积，n_v 为气相密度，$n=\pi R^2 n_l$，n_l 是液态团簇的密度，m 为粒子质量，取值为 1，A 是常数，ϕ 是体能量，α_s/R 为表面能.因此

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}=\Delta(t)\left[\frac{T}{2\pi m}\right]^{1/2}-\left[\frac{A\mathrm{e}^{-\phi/T}}{n_1}\right]\exp\left(\frac{\alpha_s}{R}\right),\qquad(16.11)$$

式中 Δ 为饱和度. 在生长的后阶段, R 很大, 因而 α_s/R 很小, $\exp(\alpha_s/R)\approx 1+\alpha_s/R$, 得到

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}=\left[\frac{\alpha_s}{R_c(t)}-\frac{\alpha_s}{R}\right]b,\qquad(16.12)$$

式中 R_c 为临界半径. 作渐近分析, 得到[17]

$$R\propto t^{1/2},\quad \alpha'=1/2.\qquad(16.13)$$

我们再考虑另一种情况：扩散性生长. 当气相粒子到达液相团簇表面或离开团簇表面的运动是扩散性而非动理学的, 反应率正比于 $R^{1-2/d}$ 而非表面积[18]. 因此, 方程(16.9)和(16.10)应改换为

$$g_n=n_v(t)(T/2\pi m)^{1/2},\qquad(16.14)$$

$$l_n=A\exp(\alpha_s/R-\phi/T).\qquad(16.15)$$

由此得到 R 随时间演化的方程为

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}=\frac{b}{R}\left[\frac{\alpha_s}{R_c(t)}-\frac{\alpha_s}{R}\right].\qquad(16.16)$$

令 $\alpha_s/R_c(t)=\Delta(t)$, 上式成为

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}=\frac{D}{R}\left(\Delta(t)-\frac{\alpha_s}{R}\right),\qquad(16.17)$$

上式在渐近区的解为

$$R\propto t^{1/3},\quad \alpha'=\frac{1}{3}.\qquad(16.18)$$

由此可知, 在此气-液相分离系统中, 当液畴生长机制为扩散机制时, 生长指数 $\alpha'=1/3$, 而为动理学机制时, $\alpha'=1/2$.

(2) 计算机模拟

上述分析结果可用计算机模拟进行检验. 首先, 我们检验由(16.6)和(16.7)式定义的 $l(t)$ 是否是真正的特征长度. 其判断标准是：如果是, 则标度关系 $l(t)\propto t^{\alpha'}$ 和 $n_w(t)\propto t^{\alpha' D}$ 两式应成立；上述两式成立, 就可得到分形维数 D 和生长指数 α', 从 α' 的值就可

确定生长机制.

我们采用分子动力学模拟，二维系统的粒子数 $N=1152$. 采用周期性边界条件. 粒子间相互作用用 Morse 势描述：

$$u(r) = \varepsilon\left\{\exp\left[-2\alpha r_0\left(\frac{r}{r_0}-1\right)\right]-2\exp\left[-\alpha r_0\left(\frac{r}{r_0}-1\right)\right]\right\}, \tag{16.19}$$

式中 ε 为势阱深度，α 为 Morse 势参数，r 为两相互作用粒子间距离，r_0 是其平衡距离. 取势参数 $\alpha r_0=4$. 能量、长度和时间的单位分别为 ε，r_0 和 $\sqrt{mr_0^2/\varepsilon}$，粒子质量 $m=1$，温度单位为 ε/k_B. 算得此系统的临界密度 $\rho_c=0.35$，临界温度 $T_c=0.7$. 系统先在高温 $T=5$ 的气相区进行充分的热平衡，然后分别急冷到 $T=0.4$，0.5 和 0.6，在气、液二相区发生相分离. 在一系列的时刻 t，分别记录相应于各种粒子数目 g 的液畴的平均回转半径 $\overline{R}_G$ 以及畴的数目，并算得每畴的平均粒子数目 n_w.

① 计算分形维数.

作畴的粒子数 g 与平均回转半径 $\overline{R}_G$ 的双对数图，它们皆呈很好的直线. 按照(16.5)式，其斜率就是分维 D. 图 16.8 给出了其中一例：对于密度 $\rho=0.22$ 的粒子系统，从高温 $T=5.0$ 急冷到气-液二相区($T=0.6$)时析出的液相团簇，从 $\ln R_G$-$\ln g$ 图的斜率得到 $D=1.86$，模拟结果给出，当急冷到温度 $T=0.4$，0.5 和 0.6 时，相应的分维 $D=2.0$，1.96 和 1.86. 即分维随着相分离(聚集)温度的降低而增加，直至达到空间维数. 其原因是随着温度的降低，液畴的表面张力增大，而且热噪声减少，此二者促使畴生长时表面趋于平滑，导致分维增大.

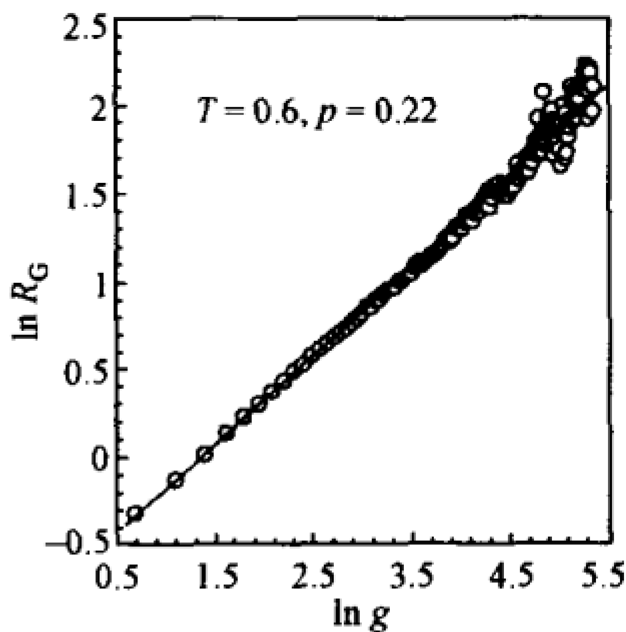


图 16.8　液畴的回转半径与畴中粒子数目的关系
直线的斜率即分形维数.

② 计算生长指数.

图 16.9 给出了畴的平均粒子数对时间的双对数图. 从图可见,在液畴生长的后阶段,出现直线区,称为渐近生长区,完全满足(16.7)式的关系: $n_w \propto t^{\alpha' D}$,直线的斜率就是 $\alpha' D$.

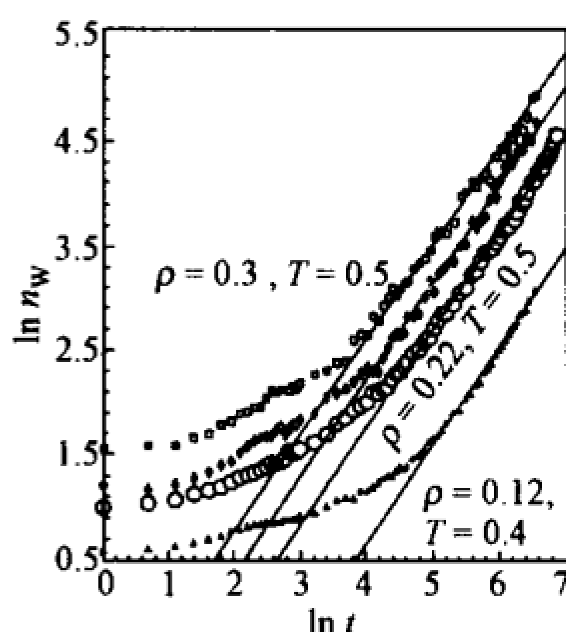


图 16.9 液畴的平均粒子数随时间的演化

在渐近生长区,直线的斜率为 $\alpha' D$. 图上第二条曲线的相应参数是 $\rho = 0.26$, $T = 0.5$.

③ 确定生长机制.

我们对于一系列具有不同密度的粒子系统,将每个系统从高温平衡态急冷到 $T = 0.4, 0.5$ 和 0.6 的气、液二相区,计算其生长指数. 我们发现,在 T 高 ρ 低区,生长指数 $\alpha' = 1/3$. 这和(16.18)式给出的生长指数相同,因而可以认为,在此情形下液畴的生长是由扩散型机制主宰的. 而对于其他的 T, ρ 值处,得到 $\alpha' = 1/2$,这和(16.13)式给出的生长指数相同,可将液畴的生长归于动理学机制.

16.2.2 早期临界动力学行为

长期以来,人们普遍认为,对于流体系统,临界动力学的普适标度行为仅在长时间段存在(见图 16.9). 动力学发展的早期,是否也存在普适标度行为呢? 很久以来,答案一直是否定的,人们将

其原因归之为动力学系统的早期行为严重依赖于系统的微观特征. 然而,Janssen 等[19]发现,对于一个具有小磁矩的磁系统突然从高温降到临界温度时,磁矩在早期时间段有一个临界初始增长:

$$M(t) \propto m_0 t^{\theta}, \tag{16.20}$$

式中 m_0 为初始磁矩,θ 为新的动力学临界指数,称为早期动力学临界指数.

(1) 分子动力学模拟

我们采用分子动力学方法对粒子数 $N=1152$ 的二维流体系统进行研究.[20]粒子间相互作用取伦纳德-琼斯(Lennard-Jones)势

$$u = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}\right], \tag{16.21}$$

式中 σ 为粒子间平衡距离,ϵ 为势阱深度. 粒子质量为 m. 该系统的临界点为 $T_c=0.533$,$p_c=0.0593$ 和 $\rho_c=0.335$. 模拟计算中,质量、能量、长度和时间的单位分别取 m,ϵ,σ 和 $\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$,温度单位为 ϵ/k_B,时间步长取 $\Delta t=0.001$,势函数的截断半径取 $r_{cut}=2.5$. 采用周期性边界条件.

首先,采用 NVT(等粒子数、等容、等温)分子动力学产生初始构型. 系统的初始密度 ρ_0 取比临界密度 ρ_c 稍高的值. 使系统在远高于临界温度 T_c 的高温($T=1.5$)实现热平衡. 然后,采用 NPT(等粒子数、等压、等温)分子动力学,将系统急冷到临界温度 T_c 并保持系统的压强为临界压强值.

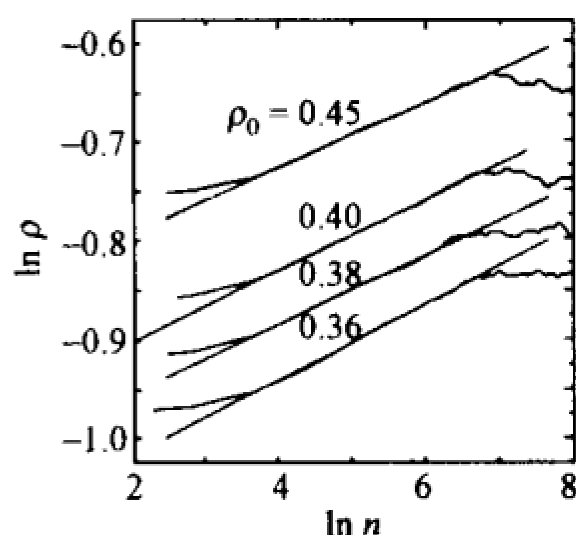


图 16.10　在畴生长的早期畴的平均密度随时间的演化

(2) 早期临界动力学指数

观察液畴的密度 ρ 随时间的变化,以时间步数 n 代替时间 $t=n\Delta t$ ($\Delta t=0.001$),作 ρ 和 n 的双对数图(图 16.10). 从图可见,经过一个微观

时间段($n=8$),即出现临界初始生长过程:密度随时间的增长遵循指数律

$$\rho(t) \propto \rho_0 t^{\theta}, \tag{16.22}$$

直线的斜率 θ 就是早期动力学临界指数.计算得到,对应于 $\rho_0=0.45, 0.40, 0.38$ 和 0.36, $\theta=0.0335, 0.0345, 0.0350$ 和 0.0353,即 θ 随初始密度的降低而略微增加.我们分别研究了 $N=288$, 576,1152 和 2304 的系统,发现系统的尺寸对 θ 的影响很小.

(3) 自关联函数和二阶矩

为了计算自关联函数 $A(t)$和密度的二阶矩 $\rho^{(2)}(t)$,我们将系统分成许多亚系统,称之为原胞.设系统的长度为 L,每原胞的边长为 a,则原胞的数目 $M=(L/a)^2$.以 ρ_i 表示第 i 个原胞的密度,则有

$$A(t) = \frac{1}{M}\sum_i \langle(\rho_i(t) - \langle\rho(t)\rangle)(\rho_i(0) - \rho_0)\rangle, \tag{16.23}$$

$$\rho^{(2)}(t) = \frac{1}{M}\sum_i (\langle\rho_i(t) - \langle\rho(t)\rangle\rangle)^2. \tag{16.24}$$

分别作 A 和 $\rho^{(2)}$对时间的双对数图,发现 $A(t)$和 $\rho^{(2)}(t)$都满足指数规律.根据标度关系,写为

$$A(t) \propto t^{-d/Z+\theta}, \tag{16.25}$$

$$\rho^{(2)}(t) \propto t^{(d-2\beta/\nu)/Z}, \tag{16.26}$$

式中 d 为空间维数($d=2$),Z 为动力学指数,β 和 ν 皆是静临界指数.从 $A(t)$和 $\rho^{(2)}(t)$双对数图的斜率,得到$-d/Z+\theta=-0.509$ 和$(d-2\beta/\nu)/Z=0.501$.从而得到 $Z=3.9$ 和 $2\beta/\nu=0.158$.

上述工作证明了在流体相分离过程中,存在短时临界动力学行为.根据密度的增长规律可算得短时动力学指数 θ,根据自关联函数和密度二阶矩遵循的标度律可得到动力学指数 Z 和静临界指数 β/ν.

16.2.3 结构弛豫

当系统从高温液相急冷到液固两相区时,固态畴(团簇)的平

均尺寸随时间呈指数增长.在畴的尺寸增长的同时,畴内粒子的排列也在不断调整,从非平衡结构逐渐趋向平衡结构,此即结构弛豫.我们用分子动力学模拟研究了过冷液体的结构弛豫问题[21].所谓过冷液态就是其温度处于熔点 T_m 和玻璃化转变温度 T_g 之间的液态,这是一种非平衡态.

(1) 分子动力学模拟

单元系在相分离时易出现晶化,故采用二元系统.两类粒子的数目分别为 $N_1=192$ 和 $N_2=64$;其质量和尺寸比分别是 $m_2/m_1=2$;$r_{02}/r_{01}=1.4$.粒子直径满足相加性:$r_{012}=(r_{01}+r_{02})/2$.二元系统可看做是有效直径为 $r_{0\text{eff}}$的单元系[22]

$$r_{0\text{eff}}^3=\sum_{\mu}\sum_{\nu}x_\mu x_\nu r_{0\mu\nu}^3,\quad \mu,\nu=1\text{ 或 }2,\tag{16.27}$$

式中 x_1 和 x_2 是两类粒子的粒子数浓度.粒子间相互作用为 $\alpha=7.0$ 的 Morse 势(见(16.19)式).为简化计算,只取势函数的排斥部分,采用周期性边界条件,质量、长度、时间和温度的单位分别取 $m_1,r_{01},(m_1r_{01}^2/\varepsilon)^{\frac{1}{2}}$和 ε/k_B.系统的体积 $V=268.85$ 保持不变,粒子密度 $\rho=N/V=0.9522$.此系统的熔化和玻璃化转变温度分别为 $T_m=1.3$ 和 $T_g=0.3$.

将系统加热到高温 $T=3.0$,热平衡后急冷到一个介于 T_m 和 T_g 之间的温度 T,系统远离平衡态.于是系统通过弛豫,逐渐趋于新的平衡态,记录下每个粒子的位置随时间变化的情况 $r_i(t)$.本工作中,我们取 $T=0.35,0.4,0.5,0.6,0.8$ 和 1.0.

(2) 结构弛豫函数和自扩散系数

系统的结构弛豫函数 $\phi(t)/\phi_0$ 可以用密度自关联函数表征:

$$\frac{\phi(t)}{\phi_0}=F_s(\boldsymbol{k},t)=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\langle\exp\{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i(t)-\boldsymbol{r}_i(0))\}\rangle,\tag{16.28}$$

式中 $\boldsymbol{k}$ 为波矢,一般取较静态结构因子主峰 k_m 稍小的值,此处 $k_m=6.5$,故我们取 $k=4.5$.

图 16.11 画出了在一系列温度下模拟得到的密度自关联函数. 从图可见,温度较高时,由于强的扩散,原子易于调整其位置到平衡状态,因而弛豫很快完成. 对于较低的温度,弛豫进展缓慢. 在中间时间段,$F_s(k,t)$出现肩部,然后呈非指数衰减.

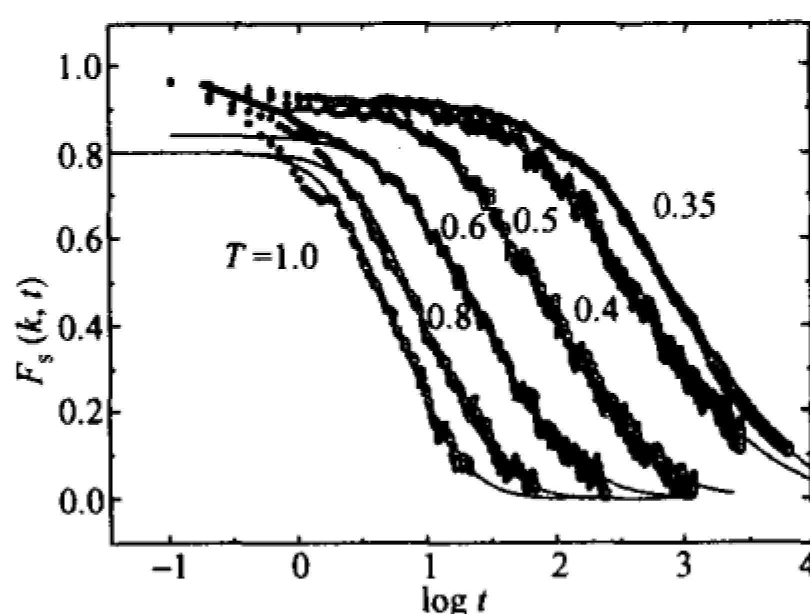


图 16.11 不同温度下第 1 类粒子的密度自关联函数

符号表示分子动力学模拟值,实线是(16.31)式的计算值.

根据爱因斯坦关系

$$D_s = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t}\langle(\boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{r}_i(0))^2\rangle, \tag{16.29}$$

计算得到扩散系数,其结果很好地满足 Vogel-Fucher 关系:

$$D_s = D_0\exp\left(\frac{E}{T - T_0}\right), \tag{16.30}$$

数值拟合得到 $D_0=0.033$,$E=0.98$ 和 $T_0=0.20$.

(3) 弛豫时间与弛豫机制

我们基于概率论的中心极限定理,建立了一个处理复杂系统的非指数弛豫的计算方法,称为弛豫的几率模型[23]. 由此得到的计算弛豫函数的公式为

$$\frac{\phi(t)}{\phi_0} = \frac{1}{2}\mathrm{erfc}\left(\frac{\log_{10}(t/\tau)}{\sqrt{2}\,\sigma}\right), \tag{16.31}$$

式中 erfc(·)是余误差函数,τ 为平均弛豫时间,σ 为弛豫时间分布的半宽度. 用(16.31)式拟合图 16.11 的分子动力学模拟结果,得到

的弛豫函数值用实线表示在同一图上. 拟合(16.31)式所得到的 τ 和 σ 值与温度 T 有关. τ-T 关系很好地符合 Vogel-Fucher 关系:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{T - T_0}\right), \tag{16.32}$$

式中 $\tau_0=2.0$, $E=0.98$, $T_0=0.20$. 当 T 从 0.4 增至 1.0 时, σ 从 0.73 减至 0.34.

比较(16.30)和(16.32)式可知,弛豫时间 τ 和扩散系数 D_s 具有相同的温度关系,并有相同的激活能 E 和 T_0 值. 这说明过冷液体的弛豫是通过粒子扩散实现的. 对于每一温度 T, τ 不是一个固定的值,而是具有半宽度为 σ 的一个分布,这是动力学不均匀结构弛豫的特征. 上述结果可以用 Doliwa[24]分析实验数据提出的笼子模型来解释. 人们普遍认为在玻璃材料中粒子构型的重新调整是合作行为. 在短时间内,粒子被包围在由其周围粒子形成的笼子中,使其停留在原来的位置附近. 平均说来,只有经过时间 τ 后才有机会越过势垒跳出笼子. 在粒子调整构型的过程中存在局域平衡涨落,因此存在许多势垒高度不同的笼子,故描述局域结构寿命的弛豫时间 τ 有一分布.

16.2.4　外场的影响

当有外场存在时,粒子的运动不再是纯无规扩散型的,还要加上外场力作用下的运动. 外场的变化将导致聚集体的形态发生很大的改变.

我们研究了外电场对介电粒子团簇-团簇聚集的影响[25],得到理论分析与计算机模拟实验完全一致的结果.

(1) 理论分析

在外电场 $\boldsymbol{E}_0$ 作用下,粒子发生极化,产生场致偶极矩

$$\boldsymbol{p} = \alpha\sigma^3 \boldsymbol{E}_0, \tag{16.33}$$

式中 σ 是粒子直径, α 是与粒子的介电性质以及周围介质有关的参量. 分别位于 $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_j$ 的第 i 和 j 个粒子间的偶极作用能

$$U_{ij} = p^2 u_{ij}, \tag{16.34}$$

式中 $p=\alpha\sigma^3 E_0$，u_{ij}是约化场致偶极能：

$$u_{ij} = [\boldsymbol{p}_i^* \cdot \boldsymbol{p}_j^* - 3(\boldsymbol{p}_i^* \cdot \boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{p}_j^* \cdot \boldsymbol{r}_{ij})/r_{ij}^2]/r_{ij}^3, \tag{16.35}$$

$\boldsymbol{r}_{ij}=\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j$，$\boldsymbol{p}_\mu^*=\boldsymbol{p}_\mu/p$，$\mu=i$ 或 j，$p=\alpha\sigma^3E_0$. 计入全体 N 个粒子的场致极化作用能，则系统的约化总能

$$U = \sum_{i,j}{}' u_{ij}. \tag{16.36}$$

当系统中的一对粒子靠近时，得到一个新的组态. 系统总能改变 ΔU 是新旧组态总能之差. 如果 $\Delta U<0$，此新组态被接受；反之，新组态被接受的几率

$$P_{\mathrm{M}} = \mathrm{e}^{-K\Delta U}, \tag{16.37}$$

式中参数 K 是场致极化能与热能的强度比：

$$K = \frac{p^2}{\sigma^3 k_{\mathrm{B}} T}. \tag{16.38}$$

$\Delta U\geqslant 0$ 时，可算得由于极化作用，此能量改变的平均值 $\Delta U=0.64$，故平均被接受几率 $\overline{P}_{\mathrm{M}}=\mathrm{e}^{-0.64K}$.

$\overline{P}_{\mathrm{M}}$ 确定了系统中粒子的空间分布. 当两个粒子靠近时，就黏附在一起，属于一个团簇，故团簇的形态与 $\overline{P}_{\mathrm{M}}$ 密切相关. $\overline{P}_{\mathrm{M}}$ 大，则粒子的运动更自由，有机会黏结成较致密的团簇，而团簇的形态（包括其致密程度）可用分形维数表示. 我们简单地假设团簇的分形维数 D 与 $\overline{P}_{\mathrm{M}}$ 呈线性关系，得

$$D = D^0 + (D^\infty - D^0)\mathrm{e}^{-0.64K}, \tag{16.39}$$

式中 $D^0=1.42$ 为无外场（$K=0$，$E_0=0$）时二维团簇-团簇聚集体（cluster-cluster aggregation，简称 CCA）的分维；$D^\infty=1.0$ 是 $K\to\infty$（$E_0\to\infty$）时的分维.

（2）计算机模拟

对于一个包含 1000 个粒子的二维方格子系统，我们采用非格子行走的蒙特卡罗模拟. 对于每一个蒙特卡罗步，按（16.35）～（16.37）式计算系统的总能 U 和新组态被接受的几率 P_{M}，以此决定

此步运动是否被接受. 图16.12给出了对于弱($K=0$)、中($K=1$)和强($K=100$)三个典型的场致极化能-势能比,CCA的形态的蒙特卡罗模拟结果. 图16.13则给出了蒙特卡罗模拟得到的CCA的分形维数与场致激发能-热能比的关系. 图中的实线为

$$D = 1.42 + (1.02 - 1.42)e^{-0.64K}, \qquad (16.40)$$

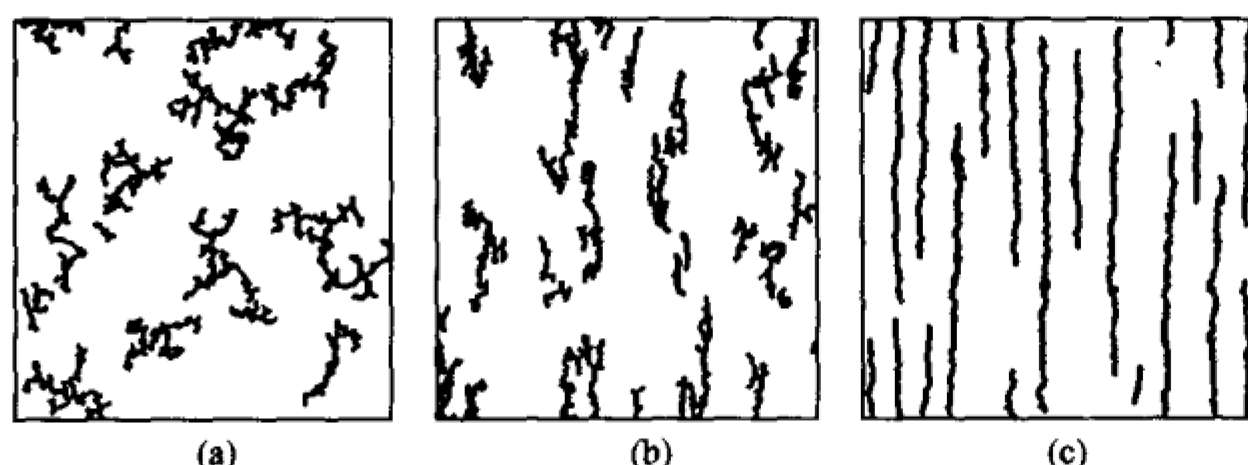


图16.12　场致极化能-热能比 $K=0$(a),1(b)和100(c)时CCA的形态
$N=1000$,外电场沿纵向.

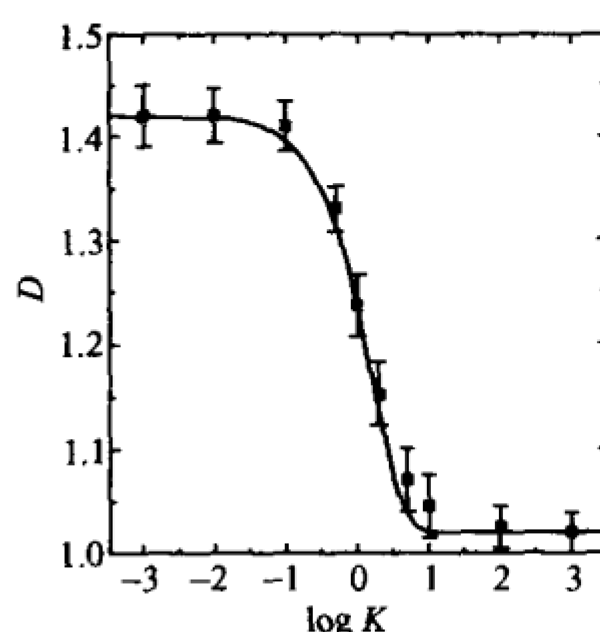


图16.13　CCA的分形维数与场致极化能-热能比的关系
方块是计算机模拟值,实线是(16.40)式的计算值.

$K=0$ 相应于外场为零,这是典型的团簇-团簇扩散置限聚集的情形,对应的分形维数 $D^0=1.42$. $K=100$ 相应于外场极强的情形,此时,粒子沿外场方向排列成一些直线段,我们的蒙特卡罗模拟给出 $D=1.02$,它非常接近于 $K\to\infty$ 时的理论值 $D^\infty=1$. 值得注意的是,理论分析得到的(16.39)式没有包含可调参数,而从计算机模拟得

到的(16.40)式几乎与它完全一样. 由此可见,对于一些复杂现象,有时可以用一个能充分反映其主要特征的简单模型足够精确地描述.

16.3 聚集形态对性能的影响

材料的用途决定于它的性质. 有许多性质直接决定于材料的结构形态,还有许多性质受材料的结构形态影响很大. 所以,研究软物质的聚集是研究它的结构形态、性质和功能、应用的基础.

我们用分子动力学模拟研究了二组分电流变液的聚集形态和流变特性[26],下面以此为例说明软物质的聚集形态对性能的影响.

电流变液是高介电常量的微粒在低介电常量的绝缘油中的悬浮液. 在外加电场 $\boldsymbol{E}_0$ 的作用下,粒子极化,排列成一条条的链,使悬浮液黏性大大增加. 当外电场大于某个临界值 E_c 后,发生液-固转变,可以抵御很大的切应力 τ. 此转变对外场的响应时间很小,约为毫秒数量级. 电流变液是一类很有应用前景的智能材料.

对于电流变液系统,采用偶极近似,得到第 j 个粒子作用在第 i 个粒子上的静电力 F_{ij},由此可计算作用在电流变液两极板上的场致切应力

$$\tau = \frac{1}{V}\sum_{i,j}\langle F_{ij}^x(z_j - z_i)\rangle, \tag{16.41}$$

式中 V 为电流变液充满的体积,求和遍及体积 V 中所有的粒子对;F_{ij}^x是 F_{ij}的 x 分量,极板上切应力沿 x 方向. 外场 $\boldsymbol{E}_0$ 沿 z 方向.

对于由一种粒子(单组分)组成的二维电流变液流体,我们得到约化的切应力 τ^*、粒子直径 σ^*、粒子数浓度 n 存在下述关系:

$$\tau^* = kn\sigma^{*3}, \quad k = 0.973. \tag{16.42}$$

对于由尺寸不同的两种粒子(两组分)组成的电流变液流体,设两种粒子的直径比为 σ_1/σ_2 $(\sigma_1>\sigma_2)$,小粒子的粒子数浓度为 x.

取二维模型,作分子动力学模拟,得到其聚集形态及场致切应力两者受粒子尺寸比和粒子数浓度影响的规律. 图 16.14 给出了单组分和两组分电流变液流体在外电场和剪切应力作用下的结构形态. 从图 16.14(a)可见,对于单组分电流变液流体,在外电场作用下,粒子排列成细长的直链,链向切应力作用的方向倾斜,产生抵抗力. 而图 16.14(b)表明,对于两组分电流变液流体,在与前面相同的力场条件下,链变短、变粗,一些小粒子聚集在大粒子周围呈团簇状. 显然,此种结构形态必将使抵抗外加切应力的能力大大降低. 图 16.15(a)给出了两种粒子的尺寸比和小粒子浓度对两组分电流变液流体的约化切应力的影响. 结果表明,不同尺寸的粒子加入总是使切应力下降,特别是当少量大粒子加入到小粒子系统中,切应力下降非常明显. 这与由图 16.14 所示的大粒子加入导致的电流变液流体的结构形态的改变相一致：小粒子倾向于聚集在大粒子周围,出现短链、粗链和团簇这些不利于抵抗外加切应力的结构形态.

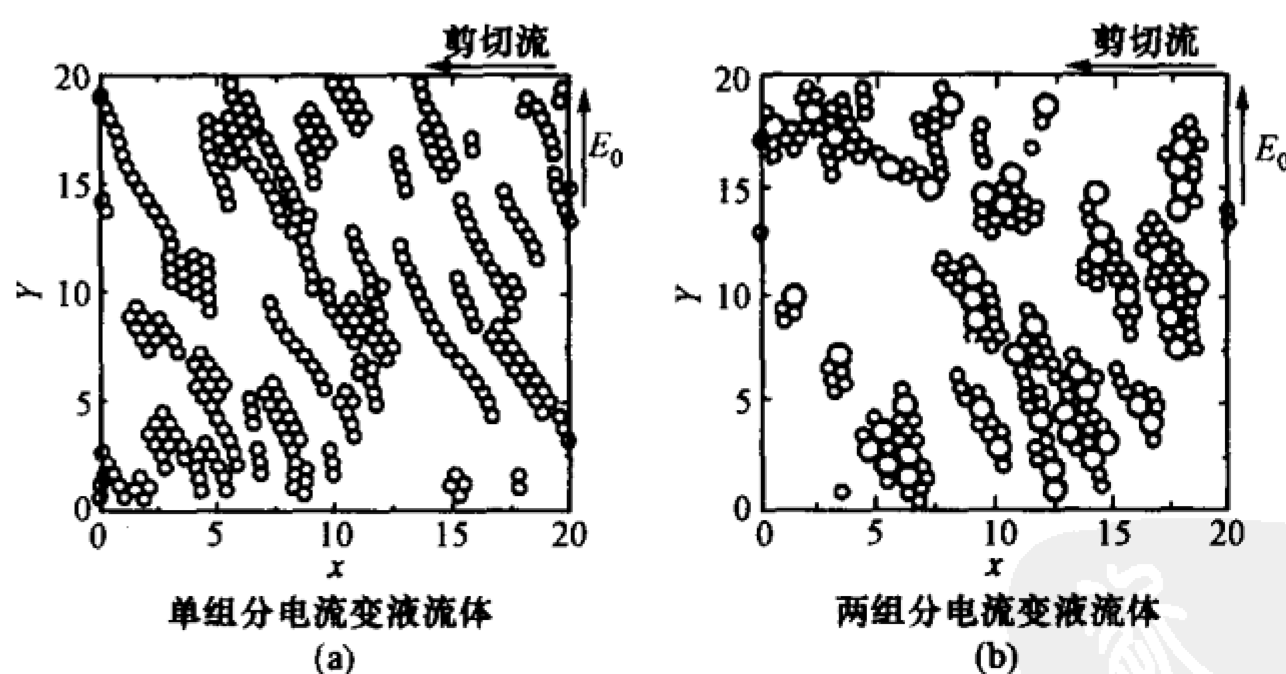


图 16.14　在切应力作用下 ER 的结构形态

剪切率 $\gamma=0.2$, $\sigma_1/\sigma_2=1/0.6$, $x=0.8$.

组成电流变液流体的粒子的介电性质直接影响场致切应力. 这可从下面给出的第 i 和 j 个粒子对场致切应力的贡献看出来：

$$\tau_{ij} \propto F_{ij}^{x} \propto \beta^2, \tag{16.43}$$

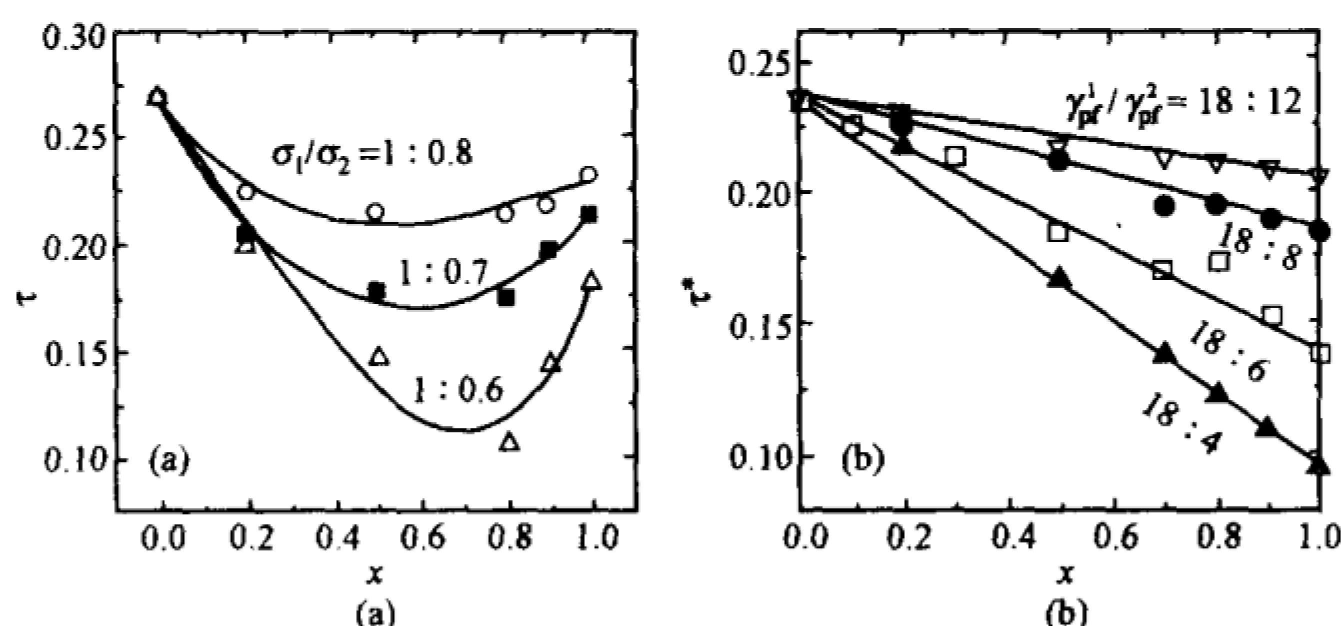


图 16.15 两组分 ER 的场致切应力随两种粒子的性质差异以及随粒子数浓度比的变化关系

(a) 两种粒子的尺寸不同;(b) 两种粒子的介电性质不同.

式中 β 为失配参数:

$$\beta = \frac{\gamma_p - \gamma_f}{\gamma_p + 2\gamma_f} = \frac{\gamma_{pf} - 1}{\gamma_{pf} + 2}, \tag{16.44}$$

γ_p 和 γ_f 分别是粒子和液体的导电率,$\gamma_{pf}=\gamma_p/\gamma_f$ 是相对导电率.

我们的分子动力学模拟表明,对于由介电性质不同的两种粒子组成的电流变液流体,只要这两种粒子的尺寸相同($\sigma_1=\sigma_2$),其链的结构形态与单组分电流变液流体的相似,粒子呈细长链排列.于是,对场致切应力的影响主要是由于两种粒子的失配参数不同造成的.

显然,如以 β_1 和 β_2 分别表示两种粒子在电流变液流体中的失配参数,以 τ_1^* 和 τ_2^* 分别表示 1 和 2 两种粒子各自单独构成的单组分 ER 流体的场致切应力,当此两种粒子分别以 $1-x$ 和 x 的比例组成两组分电流变液流体时,其场致切应力与两种粒子的浓度比成线性关系,有

$$\tau^* = (1-x)\tau_1^* + x\tau_2^*, \tag{16.45}$$

图 16.15(b)给出了组成两组分电流变液流体的两种粒子的相对电导率之比 $\gamma_{pf}^1/\gamma_{pf}^2=18/12$(空三角),18/8(实心圆),18/6(空方

块)和18/4(实三角)时分子动力学模拟得到的约化场致切应力-粒子数浓度比关系.图上的实线即(16.45)式的计算值,它与计算机模拟结果完全一致.

参考文献

[1] De Gennes P G. Rev. Mod. Phys., 1992, 64: 645

[2] Lubensky T G. Sol. Stat. Commun., 1997, 102: 187

[3] Witten T A. Rev. Mod. Phys., 1999, 71: 5367

[4] Witten T A, Sander L M. Phys. Rev. Lett., 1981, 47: 1400; Phys. Rev. B, 1983, 27: 5686

[5] Hongo H, Ohta S. Phys. Rev. E, 1998, 57: 6202

[6] Oh C, Sorensen C M. Phys. Rev. E, 1998, 57: 784

[7] Kal B, Aharg A. Phys. Rev. E, 1998, 58: 4716

[8] Ossadnik P, Lam C H, Sander L M. Phys. Rev. E, 1994, 49: R1788; Osadrik P. Physica A, 1991, 176: 454

[9] Tokuyama M, Kawasaki K. Phys. Lett. A, 1984, 100: 337

[10] Tan Z J, Zou X W, Huang S Y, Jin Z Z. Phys. Rev. B, 2002, 65: 235403; Huang S Y, Zou X W, Zhang W B, Jin Z Z. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 056102; Huang S Y, Zou X W, Shao Z G, Tan Z J, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2004, 69: 067104; Tan Z J, Zou X W, Zhang W, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2002, 65: 057201; Tan Z J, Zou X W, Jin Z Z. Phys. Lett. A, 2001, 282: 121; Huang S Y, Zou X W, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2002, 65: 052105; Huang S Y, Zou X W, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2002, 66: 041112; Tan Z J, Zou X W, Huang S Y, Zhang W, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2002, 65: 041101; Tan Z J, Zou X W, Huang S Y, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2002, 66: 011101; Huang S Y, Zou X W, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2003, 67: 026107; Huang S Y, Zou X W, Tan Z J, Shao Z G, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2003, 68: 016107; Sun B, Zou X W, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2004, 69: 067202

[11] Tan Z J, Zou X W, Zhang W B, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 1999, 60: 6202.

[12] Eden M. In: Neyman J. ed Proceedings of the Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability. Berkeley: University of California Press, Berkeley, 1961. 223—239

[13] Makse H A, Andrade J S, Batty M, Havlin S, Stanley H E. Phys. Rev. E, 1998, 58: 7054

[14] Stanley H E, Amaral L A N, Canning D, Gopikrishnan P, Lee Y, Liu Y. Physica A, 1999, 269: 156

[15] Tan Z J, Zou X W, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2000, 62: 8409; Tan Z J, Long C, Zou X W, Zhang W, Jin Z Z. Phys. Lett. A, 2002, 300: 317

[16] Zhang, W B, Zou X W, Jin Z Z, Tian D C. Physica A, 1999, 272: 12

[17] Koch W, Desai R C, Abraham F F. Phys. Rev. A, 1983, 27: 2152

[18] Lebowitz J L, Montroll E W. Studies in Statistical Mechanics. Amsterdam: North-Holland, 1979; Chandrasekhar S. Rev. Mod. Phys., 1943, 15: 1

[19] Janssen H K, Schaub B, Schmittmann B A. Phys. B, 1989, 73: 539

[20] Zhang W B, Zou X W, Liu H Y, Jin Z Z, Tian D C. Phys. Lett. A, 2000, 272: 408; Huang S Y, Zou X W, Tan Z J, Jin Z Z. Mod. Phys. Lett. B, 2001, 15: 369; Huang S Y, Zou X W, Tan Z J, Jin Z Z. Phys. Lett. A, 2002, 297: 105

[21] Zhang W, Zou X W, Jin Z Z, Tian D C. Phys. Rev. E, 2000, 61: 2805

[22] Ray P, Binder K. Europhys. Lett., 1994, 27: 53

[23] Zhuang H Z, Zou X W, Jin Z Z, Tian D C. Phys. Rev. B, 1997, 55: 14047

[24] Doliwa B, Heuer A. Phys, Rev. Lett., 1998, 80: 4915

[25] Tan Z J, Zou X W, Zhang W B, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 2000, 62: 734; Tan Z J, Zou X W, Zhang W, Jin Z Z. Phys. Lett. A, 2000, 268: 112

[26] Tan Z J, Zou X W, Zhang W B, Jin Z Z. Phys. Rev. E, 1999, 59: 3177



第 17 章　生物膜形状的液晶模型理论①

本章介绍生物膜形状研究的液晶模型理论. 生物膜主要是由磷脂、蛋白质(包括生物酶)和糖类等生物分子组成的超分子结构系统,液晶是凝聚态物理的重要分支,二者都是软物质研究的对象. 把生物膜这个长期主要由生物学家关注的领域与主要由物理学家、化学家研究的对象液晶联系在一起,体现了自然科学发展的综合性倾向,也从一定程度上表现出软物质研究的特点.

把液晶与生物膜两者联系在一起,初看起来似乎有些古怪;其实不然. 早在 1942 年,生物学家李约瑟(J. Needham)②在他的专著《生物化学和形态发生学》中就有两段话,相当精辟地道出了其中的奥妙. 这两段话原文如下:"在思考生物学现象时,似乎迄今最易被人忽视的分子图像,在液晶中可以见到. ""液晶对于生物学和胚胎学之所以重要,不是因为其显示了某些被视为与生命系统相类似的性质,而是因为生命系统本身实际上就是液晶,或者更准确地说,是因为(液晶)这种类晶态肯定存在于活着的细胞中. "[1]李

---

① 本章由中国科学院理论物理研究所刘寄星、欧阳钟灿撰写.

② 李约瑟(1900—1995),英国科学家,早年以生物化学研究而著称,20 世纪 30～40 年代出版了《化学胚胎学》(三卷本)及《生物化学与形态发生》,在国际生化界享有盛誉. 1942 年秋,受英国皇家学会之命,前来中国援助战时科学与教育机构,在重庆建立中英科学合作馆,结识大批的中国科学家与学者,并与他们结下深厚的友谊,后成为著名的中国科学史专家. 中华人民共和国成立后,李约瑟亲自发起并就任英中友好协会会长、英中了解协会会长. 1954 年开始,李约瑟主持撰写由剑桥大学出版社出版著名的多卷本 Science and Civilization in China(中译名为《中国科学技术史》). 他在这部计有 7 卷 34 分册的系列巨著中,以浩瀚的史料、确凿的证据向世界表明:"中国文明在科学技术史上曾起过从来没有被认识到的巨大作用","在现代科学登场前 10 多个世纪,中国在科技和知识方面的积累远胜于西方". 李约瑟一生著作等身,被誉为"百科全书式的人物". ——编者注

约瑟这些在当时看来十分大胆的断言半个多世纪以后得到了越来越多实验事实的支持[2,3]. 大量物理研究证明,在正常的生理条件下,生物膜处于液晶态. 因此,对膜的研究已离不开液晶物理这一基础.

生物膜形状的液晶模型理论所研究的问题,涉及诸如人的红血球细胞何以在正常条件下呈现双凹碟形,而在受伤或老化时却又变成一些特异形状;一些人工双层脂膜何以会呈现螺旋形结构,等等. 这些形状虽早已在生物学家或生化学家的实验室被观察到,但却只有在液晶理论的基础上才得到定量的解释.

本章分为 4 节,17.1 节将介绍有关生物膜、液晶的基础知识和生物膜形状研究的简单历史;17.2 节将讨论流体膜的 Helfrich 自发曲率理论模型;17.3 节将叙述描述螺旋膜的倾斜手征理论模型研究的若干结果;最后在 17.4 节给出一个简短总结.

17.1 引言——液晶和生物膜的基础知识

17.1.1 液晶的结构和宏观弹性[4]

液晶是介于各向同性液体和固态晶体之间的一种物质状态. 形成液晶相材料的有机分子通常是具有刚性结构的分子,分子量一般在 0.2～0.5 kg/mol,分子长度约为几纳米,分子长宽比约在 4～8 之间. 液晶的特点是这类物质同时具有流动性和光学各向异性. 按照形成方式的不同,液晶分为热致(thermotropic)液晶和溶致(lyotropic)液晶两类. 所谓热致液晶,指的是在一定温度范围内呈液晶态的物质;所谓溶致液晶,则指某些化合物溶解于适当溶剂中,随着溶液浓度的改变而出现不同的液晶态.

软物质的液晶与"硬"凝聚态物质(如金属、半导体、陶瓷等晶体)的最本质差别在于,后者的原子或分子排列无论在位置和分子取向上均为长程有序,而前者的分子位置排列与液体一样混乱,但

在其分子方向的排列上却保持了一定的长程有序性.分子位置混乱无序,表明液晶与一般液体一样具有流动性;保留分子方向排列的长程序则说明液晶在物理性质上呈现各向异性.液晶态就是这种兼有部分晶体性质和部分液体性质的中间状态.构成液晶态的结构单元大体可分为四类:棒状分子;盘状分子;由棒状分子和盘状分子连接而成的长链聚合物以及由两亲分子自组装而形成的膜.

(1) 热致液晶

按照液晶的对称性和有序程度,热致液晶可分为三类,即丝状相(nematic phase,也译做向列相)液晶、螺状相(cholecterics phase,也译做胆甾相)液晶和层状相(smectic phase,也译做近晶相)液晶.在如图 17.1(a)所示的丝状相液晶中,棒形分子的方向倾向于沿某一特定方向 $\boldsymbol{d}$(指向矢)排列,但分子的质心分布却完全杂乱,没有长程位置序,表现出液体的特征.螺状相液晶与丝状相液晶相似,分子没有长程位置序,故其具有流动性.但如图 17.1(b)所示,在螺状相液晶中,长形分子基本上是扁平的,依靠分子基端的相互作用,它们平行排列成层状.分子长轴位于层内平面上,层内分子的排列与丝状相相似.但由于分子结构的左右不对称,相邻两层分子的长轴取向沿分子排列层的法向呈螺旋状扭转,说明组成螺状相液晶的分子是手征性分子.图 17.2(c)示出热致液晶的第三相——层状相,它比起前两类相来具有更高的有序性.在层状相液晶中,棒状分子相互

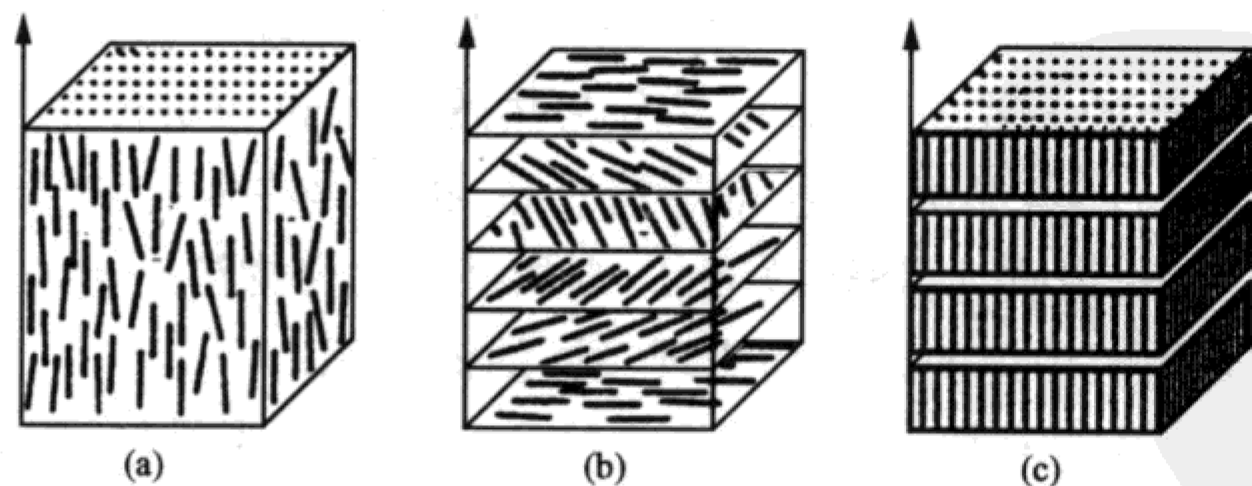


图 17.1 三类热致液晶:丝状相(a);螺状相(b);层状相(c)

平行地排成层状结构. 分子的长轴垂直于层面. 在层内,分子的排列方向具有二维有序性,分子质心位置排列则是无序的. 分子只能在本层内移动,层间可以滑移. 其实,层状相还可以进一步细致分类,如图 17.2(c)所示的分子取向与层面垂直的情况称为层状 A 相(smectic A);如果分子取向按照特定角度与层面倾斜,则为层状 C 相(smectic C);具有手征性的分子形成的层状相称为层状 C* 相(smectic C*),迄今发现的层状相液晶至少有 6 种不同的亚相.

(2) 溶致液晶

将有机分子溶解在溶剂中,使溶液中溶质浓度增加,溶剂浓度减小,也可以使有机分子的排列有序,由此获得的液晶态物质称为溶致液晶. 溶致液晶与热致液晶一样,也是具有分子序的液相. 但是二者在液晶相的形成机制和结构方面,差别明显. 本书第 12 章讨论过的表面活性剂溶液系统便是典型的溶致液晶系统. 随着两亲分子浓度的增加,溶液逐步呈现不同结构的溶致液晶相. 在低浓度的表面活性剂——水溶液系统中,液相是各向同性的,两亲分子无规分布在其中并形成如图 12.2 所示的球形胶束. 胶束的大小和形状一般并不确定,只是与周围液体中两亲分子保持统计平衡. 加大水含量,胶束会迅速瓦解,增加溶液浓度,会形成更多样的胶束. 随着溶液浓度的增加,导致一系列溶致液晶相的出现. 图 17.2 给出了肥皂(月桂酸)液的相图以及在不同溶质浓度时出现的几种溶致液晶相的示意图.

溶致液晶与生物学关系密切. 研究表明,许多重要的生物分子(如蛋白质、核酸、脂类、多糖、血红素等)均可在水溶液中形成液晶态[3,5]. 表 12.1 第三栏所列出的多种磷脂分子在一定临界浓度下会自发堆积,形成柔性脂双层以及封闭双层膜泡. 磷脂是生物膜的重要组成成分,磷脂分子与月桂酸等表面活性剂分子一样,都是具有亲水头和厌水尾的两亲分子. 不同的是,磷脂分子的厌水尾由两条烃链组成,其分子结构和形状具有形成高度稳定双层膜的特点,由这些分子为主要成分构成的类脂双层膜与生物膜有密切关系.

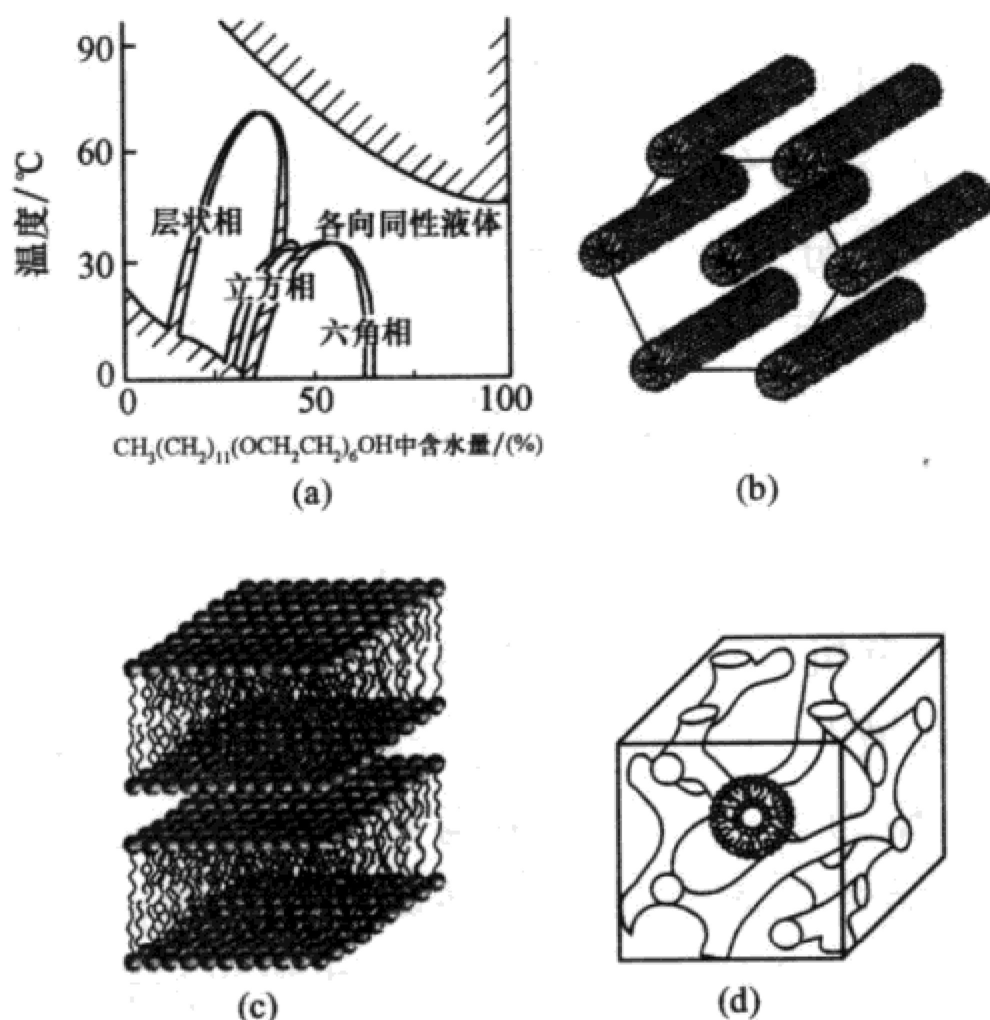


图 17.2　肥皂(月桂酸)液的相图和其中出现的溶致液晶相示意图

(a) 肥皂液的相图;(b) 由两亲分子双层组成的片状相;(c) 分子双层液膜形成的双连续立方相;(d) 柱状胶束组成的六角相.

(3) 丝状液晶和螺状液晶的弹性自由能

像一般的固体和液体问题一样,涉及液晶的一些物理现象完全可以在忽略其微观分子结构的情况下,作为连续介质处理.本章后面讨论生物膜泡形状时,将会把膜看做具有弹性的液晶薄膜来处理,需要用到有关液晶弹性自由能的知识.这里我们不加推导,只给出有关丝状液晶和螺状液晶的弹性自由能密度的表达式,对这些表达式的具体推导有兴趣的读者,可参考有关液晶物理的专著[6].

对于宏观体积的液晶,可以用一个指向矢 $\boldsymbol{d}$ 来表示分子的从优取向.描述液晶分子排列取向的指向矢,在外场作用下可以改变方向;而在外场取消后,由于分子间的相互作用,又有恢复到原有

方向的趋势. 这种指向矢取向的变化和固体的弹性形变有类似之处,借用固体弹性理论的名称,我们将称之为弹性形变,并且引用相应的弹性常数. 如图 17.3 所示,液晶中的弹性形变,有展曲(splay)、扭曲和弯曲三种类型. 于是,表征液晶抵抗相应形变强度的弹性常数也就分别称为展曲、扭曲和弯曲弹性系数.

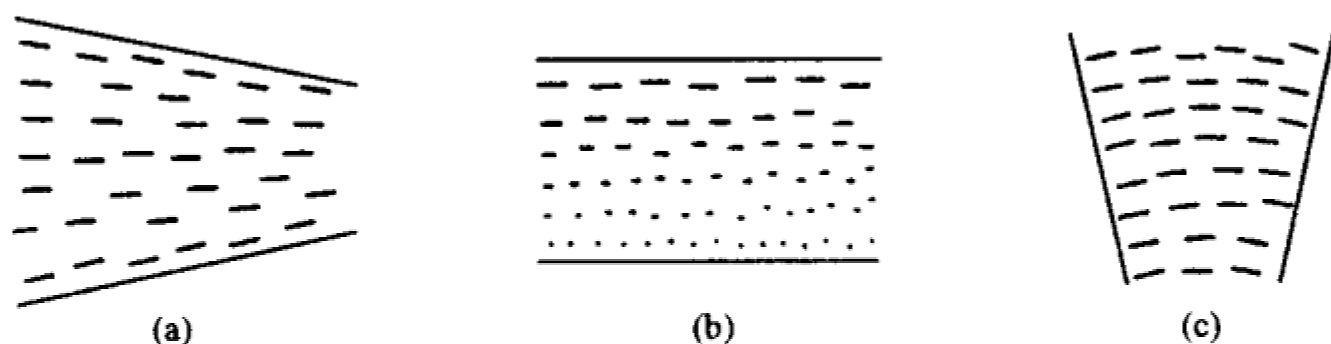


图 17.3 液晶的三种形变类型：展曲(a)；扭曲(b)；弯曲(c)

根据 1958 年 Frank①提出的液晶曲率弹性理论,丝状液晶的弹性自由能密度 g_{nem} 和螺状液晶的弹性自由能密度 g_{ch} 分别为

$$g_{\mathrm{nem}} = (1/2)\{k_{11}(\nabla \cdot \boldsymbol{d})^2 + k_{22}[\boldsymbol{d} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{d})]^2 + k_{33}[\boldsymbol{d} \times (\nabla \times \boldsymbol{d})]^2\}, \tag{17.1}$$

$$g_{\mathrm{ch}} = - k_2[\boldsymbol{d} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{d})] + (1/2)\{k_{11}(\nabla \cdot \boldsymbol{d})^2 + k_{22}[\boldsymbol{d} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{d})]^2 + k_{33}[\boldsymbol{d} \times (\nabla \times \boldsymbol{d})]^2\}, \tag{17.2}$$

其中 $\boldsymbol{d}$ 为液晶指向矢,它是单位矢量且为位置 r 的函数,k_{11}, k_{22}, k_{33} 分别为展曲、扭曲和弯曲弹性系数,k_2 为一依赖于螺状液晶分子手性的常数. 实验表明,k_{11}, k_{22}, k_{33} 的数量级大体相当,约为 10^{-11} N.

17.1.2 生物膜及红血球形状问题[7,8]

(1) 什么是生物膜

细胞是生物体最基本的组成单元. 仔细观察动物细胞和植物

---

① C. Frank(1911—1998),传奇的英国物理学家. 二战期间从事国防科研时因准确识别德国的火箭发射平台而闻名. 战后在布里斯托大学任教,对凝聚态物理的诸多领域有重要贡献. 他首先提出螺位错导致晶体表面螺线生长,系统阐明了丝状、螺状液晶的弹性理论及其缺陷分类,提出聚合物晶体中的长链折叠模型,晚年转入岩石力学和地震研究. ——编者注

细胞，人们会发现，无论是细胞的表面，还是细胞内部的各种细胞器，如线粒体、高尔基体等的表面，都有一层形状各异具有特殊性质的薄膜. 进一步的研究发现，这层薄膜对生物体维持其生命功能起着特别重要的作用. 它不仅起着将膜内物质与外部环境隔开的作用，而且是细胞以及细胞器与外部环境进行物质、能量和信息交换的场所. 这层膜通称为生物膜. 图 17.4 给出了一个细胞的膜系统的示意图，从中不难看出，除了把整个细胞与其内外环境隔开的细胞最外层的质膜(plasma membrane)外，细胞内部的各种细胞器都有形状复杂的膜.

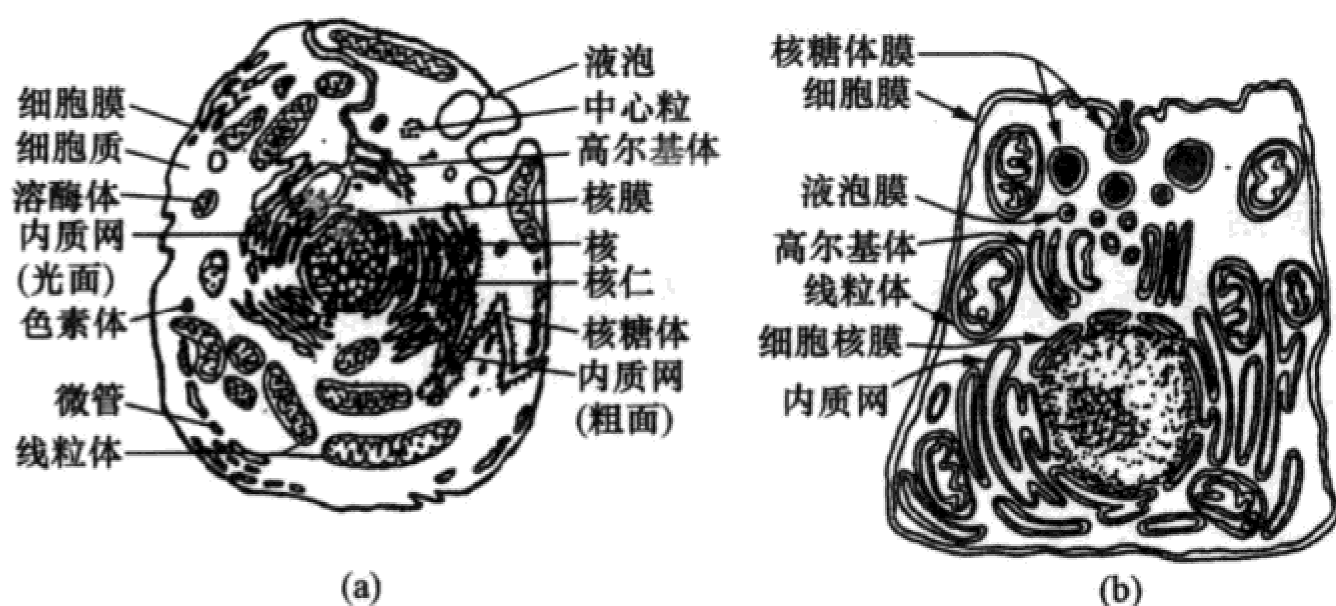


图 17.4　细胞中的膜结构

(a) 动物细胞的结构模式图；(b) 生物膜在细胞中的分布示意图.

(2) 生物膜的模型

真实的生物膜结构十分复杂. 为搞清膜的结构，人们从 19 世纪末起相继提出多种膜结构模型. 早期的模型有 Overton(1985) 提出的单层脂膜模型和 Gortel 和 Grendel(1925)提出的类脂双层膜模型. 由 Danielli 和 Davson(1935)提出、Robertson(1959)完善的"单位膜"模型曾有过较大的影响，这个模型认为所有的生物膜都具有蛋白质-脂分子双层-蛋白质三夹板式结构，然而 1960 年以后的大量实验发现，这个模型关于蛋白质与磷脂结合力、结合部位和膜蛋白质结构的描述都与实际不符.

现在公认的生物膜模型是 1972 年由 Singer 和 Nicolson 提出

的流体镶嵌模型(fluid mosaic model)[3]. 按照这个模型,如图17.5所示,生物膜的基本结构是由两亲性脂类分子(amphiphilic lipids)组成的双层膜,这些脂类分子像普通流体分子一样可以在膜上自由移动,而蛋白质、酶等大分子则镶嵌在类脂双层之中. 形象地说,蛋白质像冰山一样在脂双层膜“海”上漂浮. 流体镶嵌模型是一个动态模型,它主要强调了磷脂双分子层构成膜的连续体,而蛋白质分子则无规则地分散在类脂双层中. 实验证明,脂质的流动性是生物膜结构的基本特性. 此一结构模型反映的生物膜性质,可以归纳为以下几点[7]:

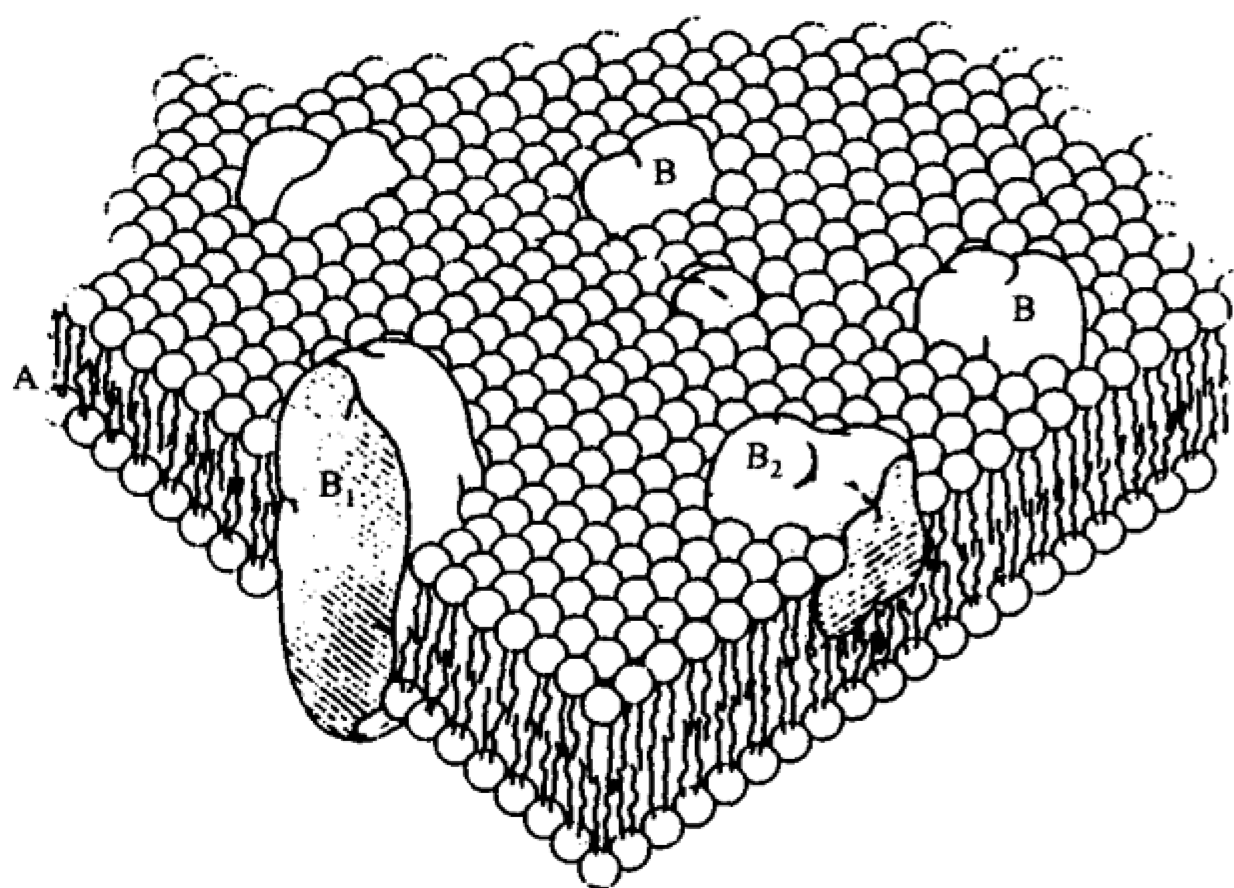


图 17.5 生物膜的流体镶嵌模型

A 为脂类双层,B 为蛋白质分子(其中 B_1 为跨膜蛋白,B_2 为镶入蛋白).

① 生物膜由多种磷脂及其他两亲分子的复杂混合物构成. 不同类型的膜具有不同的组成成分,在膜平面上有可能形成不同组分的分相区.

② 除形成类脂双层的两亲分子(如磷脂)之外,膜中还常含有相当数量的影响膜性质的其他分子. 具体而言,约 25%动物细胞膜中含有胆固醇. 胆固醇分子的两亲性很微弱,但它却可以显著地

改变膜的强度和通透性.

③ 膜中含有一定数量的不同类型的蛋白质,膜蛋白中一些镶入膜内,另一些则完全穿过膜的两侧.这些跨膜蛋白形成了使大小适中的分子能通过膜的孔道,在有些情况下可通过此孔道逆化学势梯度方向抽吸分子.

④ 膜是非对称的,其内外两侧的化学组分不同.

⑤ 膜的外侧附有多糖短链,这些多糖链或者成为特定的两亲分子——糖脂的亲水基团,或者与膜蛋白共价结合.

⑥ 膜的内侧可与诸如肌纤蛋白那样的可逆聚合蛋白网络形成的细胞骨架连接.膜与细胞骨架连为一体,使得细胞能够控制膜的曲率和弹性,且使细胞具备了通过操控膜形状而运动和分裂的能力.

在实验室开展生物膜功能和结构的研究,主要使用人工制备的类脂双层.特别是在生物膜的流体镶嵌模型被普遍接受以及发展了在类脂双层膜中镶入生物活性分子的技术后,人工脂膜的研究更为人们所重视.在张志鸿、刘文龙编著的《膜生物物理学》[9]中给出了一张对照表,对人工类脂双层膜同生物膜的某些物理性质作了对比[9].现在我们借用此表(见表17.1)说明类脂双层膜究竟在多大程度上作为真实生物膜的模型.

表17.1　人工类脂双层膜与生物膜某些物理参数的对比

性质	生物膜	类脂双层膜
厚度/10^{-10} m	40～130	40～90
电容/μF · cm^2	0.5～1.3	0.3～1.3
电阻/Ωcm^2	10^2～10^5	10^3～10^9
击穿电压/mV	100	100～550
静息电势差/mV	10～88	0～140
折射率	约1.6	1.37～1.66
界面张力/10^{-7} J · cm^{-2}	0.03～3.0	0.2～6.0
水透性/10^{-4} cm · s^{-1}	0.25～400	8.50
兴奋性	有	可以观察到
离子选择性	有	可以观察到
光激发	有	可以观察到

由上表不难看出，人工类脂双层膜在几何、力学、电学、光学及某些生化性质等参数方面确实与真实生物膜非常相似，有理由把类脂双层膜作为研究生物膜的简化模型.

自 17 世纪胡克在他自制的显微镜下首次看到细胞以来，生物学家对生物膜结构和功能的研究已经有百年以上的历史，积累了大量系统知识，取得了相当深入的认识. 生物膜研究现已发展成一个跨生物学、化学、物理学的交叉研究领域. 然而一个看似简单的问题，即人类的正常成熟红血球平衡形状为什么呈双凹碟形，却长期以来令生理学家百思不得其解.

(3) 红血球细胞形状提出的挑战[10]

实验早就发现，成熟的红细胞的正常平衡形状呈现双凹碟形，好像一个从中心向外缘逐渐增厚的圆饼. 当血液在人体心血管系统中循环时，红细胞会根据周围环境的变化不断改变形状. 而在细胞受伤和老化时，细胞会变化成一些特异形状. 图 17.6 所显示的是一个正常红血球和一个病态红血球的形状，后者在医学上称为棘皮细胞(echinocyte).

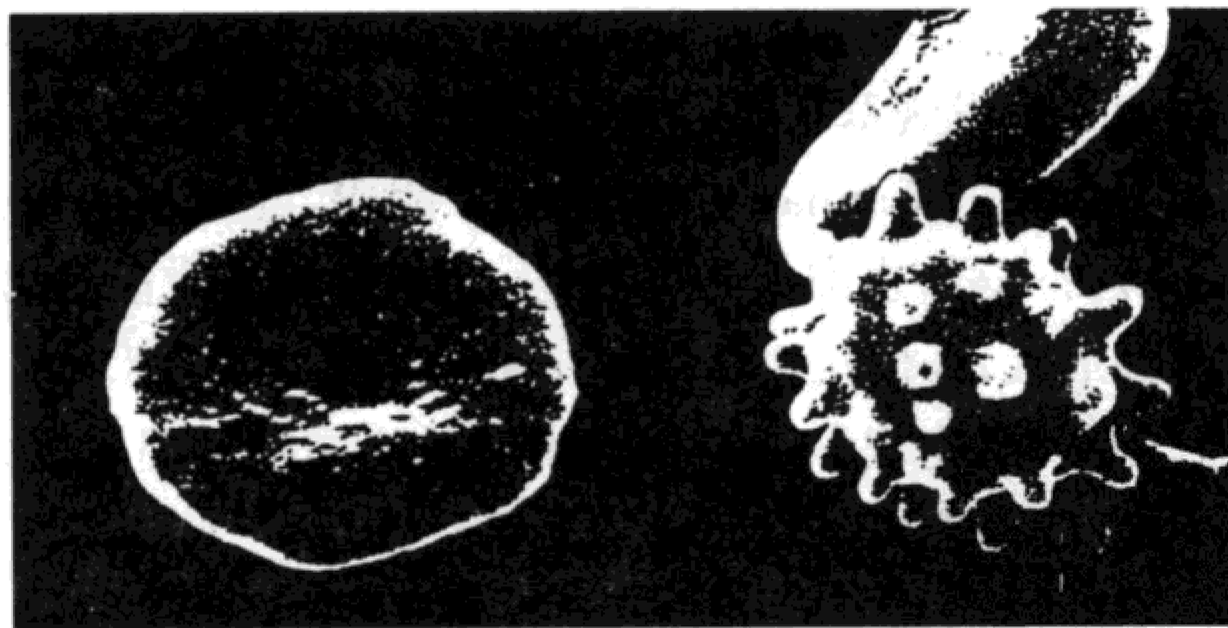


图 17.6　正常红血球细胞(左)和病态红血球细胞(右)的形状

人们自然会问，红细胞的平衡形状为是双凹碟形而不是其他形状？是什么因素在决定红细胞出现的各种形态？成熟的红细胞是与其细胞器脱离、仅由细胞膜和细胞质构成的细胞，相当于一个

由细胞膜形成的封闭容器中充满细胞液的系统.这样一个系统的形状应该可以由细胞膜的力平衡来决定.不论是与其他膜系统更为复杂的形状相比,还是与有关生物膜各种复杂的生化过程的研究相比,红血球细胞膜的形状研究看起来都要简单得多.然而,就是这样一个看似并不复杂的问题,曾使不少科学家探索的努力屡屡碰壁.

1948年,Ponder[11]认为双凹碟形是氧气扩散的最佳形状,但它无法解释红血球在毛细管(体内气体交换所在)为什么会变成拖鞋形.1965年,Murphy曾把双凹的成因归之于膜内胆固醇分布的不均匀[12],但后来的实验发现膜内胆固醇的分布是均匀的[13];1968年,冯元桢和董平曾用薄壳弹性力学解释红血球形状.他们把红细胞取做两层弹性薄壳夹一层均匀液体的简化模型,在膜的厚度不均匀的假定下,得到预期的双凹碟形[14].然而,电子显微镜的观察表明,红细胞膜的厚度实际上是均匀的,理论与实验结果不符合.而且,薄壳模型与红细胞沿血管壁的坦克履带式运动方式矛盾;1970年,Canham从平衡形状取能量最低态的基本观点出发,把细胞膜形状问题化做膜的弯曲弹性能泛函取极小的变分问题,并通过数值计算发现双凹碟形确实对应于能量最小[15].不过一个反例给仿佛成功的Canham理论罩上了阴影,旋转对称的哑铃形状与双凹碟形一样,也取能量最低态.对应于同一个能量最低态,出现了两种形状,人们无法确定哪一个是真正的平衡形状[16].

直到1973年物理学家Helfrich基于液晶特性提出自发曲率弹性理论,才打开理解此一问题的大门[17].

17.2　描述流体膜的Helfrich自发曲率理论模型

17.2.1　Helfrich自发曲率弹性自由能

Helfrich是20世纪70年代液晶研究高潮中几位领导潮流的

学者之一. 翻开由 de Gennes 所著的第一本液晶物理专著[18],以 Helfrich 命名的效应、理论颇多. 现在广泛应用于电子手表、计算机终端和彩色液晶电视的显示原理——扭曲丝状液晶场效应正是 Helfrich 与 Schadt 在 1971 年的一个发现[19]. 70 年代的液晶研究高潮形成两大后果:一为液晶的广泛应用,如液晶显示器件和技术的大发展;二为液晶研究向其他学科领域的渗透,如 de Gennes 开始探讨高分子聚合物,而 Helfrich 则进入生物膜的研究.

吸引 Helfrich 离开纯粹液晶研究的正是红血球形状这个生理学难题. 与其他研究者不同,Helfrich 研究红血球形状,抓住了生物膜处于液晶态这个关键点.

首先,他注意到细胞膜是由磷脂这样的两亲性脂质分子组成的双层膜. 磷脂分子的一端是亲水极性基团,另一端是疏水(即亲油)的两条烃链. 在水和油的界面,两亲分子的亲水头浮向水的一面,而疏水链则排列在接触油的一面,会自组装成两亲分子的单层膜,其厚度约为一个分子的长度. 在只有水溶液时,由于疏水链拒绝与水接触,两片单层膜的疏水面只好自相合并而构成两亲分子的双层膜. 在一定的溶剂浓度下,双层膜会自动弯曲并闭合成膜泡. 这就是细胞膜的基本模型. 双层膜中的烃链具有一定的排列有序性,在生理条件的温度范围内,其从优取向与膜的法向一致. 如果把磷脂分子的烃链看成液晶的指向矢,Helfrich 认识到这不是别的,而是一个垂面校列的"丝状液晶盒",其厚度约为两倍分子长度. 考虑到与红血球大小相当的生物膜泡的横向尺度在 8 μm 左右,而类脂双层的厚度只有两个磷脂分子长,在 10 nm 以下,二者之比大于 10^3. Helfrich 大刀阔斧地采用粗粒化近似,把双层膜当做没有厚度的连续曲面处理. 从液晶的 Frank 弹性自由能(17.1)式出发,他导出了膜的单位面积弹性能[17,20]

$$g = (1/2)k(C_1 + C_2 - C_0)^2 + \bar{k}C_1C_2, \qquad (17.3)$$

其中 C_1,C_2 是膜曲面的两个主曲率,常数 C_0 是考虑分子的不对称或膜两侧环境的不对称而导入的所谓自发曲率,它与液晶的自展

曲系数 S_0 有关，k 是膜的弯曲弹性系数，$\bar{k}$ 是对应于高斯曲率 C_1C_2 的弹性模量，两者的数量级均为液晶曲率弹性常数与膜厚的乘积的大小(即 10^{-19} J). 这一理论预言已为后来的实验测量多次重复证实. (17.3)式被称为生物膜的 Helfrich 自发曲率自由能密度公式，现在已被公认为是处理生物膜处于流体相 (L_α 相) 时的力学行为的基础.

其次，处于溶液中的闭合双层膜泡有两个特性：一是由于双层膜与溶剂之间分子交换可以忽略，在一定温度下膜的总面积保持为常数；二是由于透过双层膜的水交换必然引起膜两侧渗透压的变化，膜泡体积实际保持为常数. 这为研究膜泡平衡形状的曲率自由能变分问题提供了两个约束条件.

考虑到闭合膜泡所具有的这两个约束，可将闭合膜泡的总形状能写为

$$\mathscr{F} = \oint g \mathrm{d}A + \Delta p \int \mathrm{d}V + \lambda \oint \mathrm{d}A, \qquad (17.4)$$

还可赋予式中的两个拉格朗日(Lagrange)因子 Δp 和 λ 一定物理意义，即 $\Delta p = p_o - p_i$ 是膜外和膜内的渗压差，λ 是膜的表面张力.

对(17.4)式作变分，即可求得描述处于平衡状态的膜泡的形状方程. 有趣的是，整体微分几何中的 Gauss-Bonnet 定理 $\oint C_1C_2 \mathrm{d}A = 4\pi(1-n)$ 在解决膜泡形状问题时可以发挥作用. 这个定理说的是高斯曲率对闭合曲面的积分是一个与亏格(genus) n 有关的常数. 所谓亏格 n 指的是任意封闭曲面上洞的数目，如球面的亏格为 0，环面的亏格为 1，等等. n 是曲面的一个拓扑变换不变量. 因为对(17.4)式作变分求具有最小能量的闭合曲面时，不涉及曲面拓扑改变，故无须考虑与 $\bar{k}$ 有关的那一项. 但在处理生物膜的融合(fusion)与分裂(fission)时，由于过程前后亏格数有变化，含 $\bar{k}$ 的一项将有重要作用. 这表明 Helfrich 流体膜模型不仅可讨论细胞的形状，而且还具有说明细胞分裂、融合的能力.

Helfrich 首先得出轴对称条件下的膜泡形状方程[20]，他还和 Deuling 一起，使用计算机求数值解的方式，通过改变表征环境变化的参数 C_0，基本上刻画出临床上观察到的红血球的形状，如图 17.7 所示. 图 17.7 从左至右依次给出了正常双凹碟状和处于各种不同生理条件下的碗状、杯状和胃状细胞.

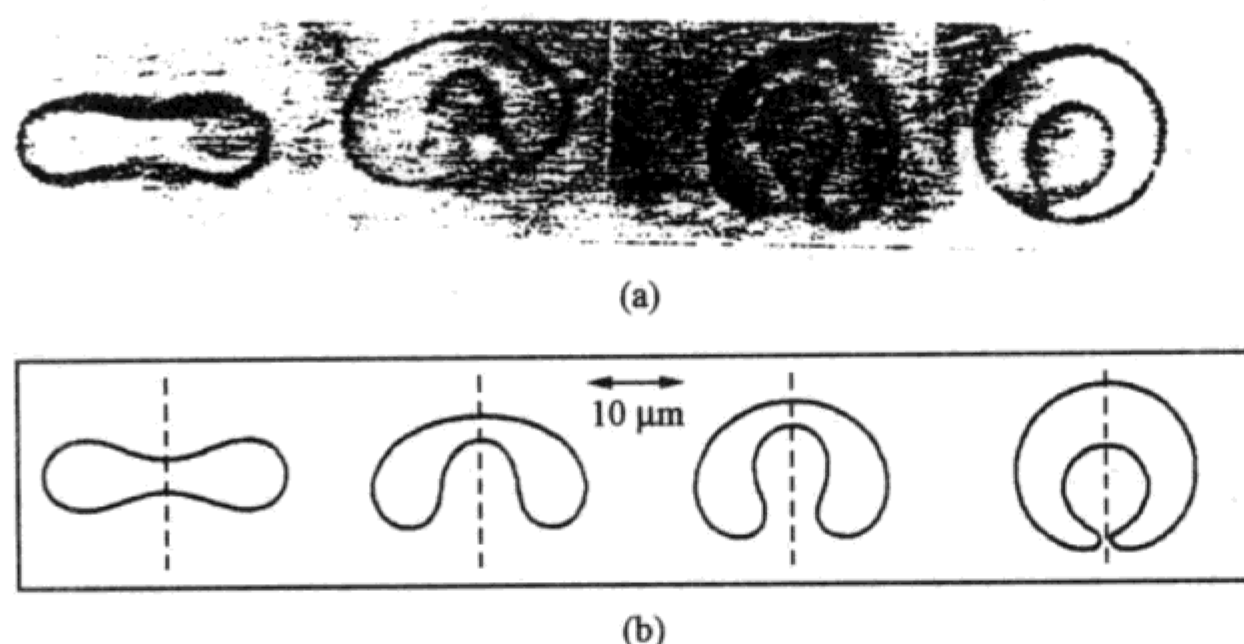


图 17.7 人红血球正常形状及在不同生理条件下的形状
(a) 临床照片；(b) 数值计算结果.

红血球在临近死亡的阶段会变成球状血影细胞，且在这种血影球处长出一串称为外麦琳的像糖葫芦那样的产物. Helfrich 和 Deuling 曾计算过这种形状对应的 C_0 值，得出 $C_0>0$ 的结论. 苗玲和 Wortis (1991) 曾计算了细胞形成外麦琳的初期发展过程——所谓的"长芽现象". 他们也得出这些细胞形状对应于 $C_0>0$ 的结论[21].

利用 Helfrich 自由能公式(17.4)的二阶变分，可以对由其一阶变分得出形状方程的解进行稳定性分析. 对于半径为 r_0 的球形膜胞，Helfrich 最先求出过失稳的临界压差[17]

$$\Delta p_c = 2kr_0^{-3}(6 - C_0 r_0) \tag{17.5}$$

之后，这个结果被推广为一个更普遍的"量子化"的规律[22]——当压差大于

$$\Delta p_l = 2kr_0^{-3}[l(l+1) - C_0 r_0], \quad l = 2,3,4,\cdots \quad (17.6)$$

时,球形泡将失稳而变成由球谐函数 Y_{lm}所表征的几何对称泡. 这个公式不仅与数值结果[20]相吻合,而且为实验所证实. 事实上,几十年前人们在临床上就观察到红血球的多角形变形,在有关红血球细胞的专著上,三角细胞、四角细胞已成了专有名词[23]. 不过,生理学家并未认识到上述病态细胞是由定量的规律(即(17.6)式)所管辖.

Helfrich 自由能表达式还有许多重要应用,如对膜的热力学涨落分析,Helfrich 证明膜与膜之间存在着一种与距离三次方成反比的热斥力[17]. 这个预言已被小角度 X 射线衍射实验证实. 正是这种力抵消了范德瓦尔斯吸引力而不至于使细胞粘连在一起. 已有 100 年历史的血球闪烁(flicker)问题在 Helfrich 膜弹性热涨落的理论框架下首次被证明不是什么超自然的生命现象,而是物理效应. 有鉴于此,de Gennes 在评论一本有关生物膜的专著时,公正地指出 Helfrich 是这个交叉学科的开拓者[24].

17.2.2　类脂双层膜泡的普遍形状方程及轴对称方程

Helfrich 早期研究类脂双层膜泡形状时,使用的形状方程是轴对称形状方程,不能处理非轴对称的膜泡形状. 为了处理非轴对称情况,Jenkins(1977)使用与(17.4)式略有差别的自由能表达式,推导出不作任何对称限制但自发曲率 $C_0=0$ 的普遍膜泡方程[25]. 对 C_0 及膜泡对称性均不加任何限制的普遍膜泡方程是欧阳钟灿和 Helfrich 于 1987 年从(17.4)出发导出的[22],这个形状方程具有简洁的形式:

$$\Delta p - 2\lambda H + 4k\left(H + \frac{1}{2}C_0\right) \times \left(H^2 - K - \frac{1}{2}C_0 H\right) + 2k\Delta H = 0, \quad (17.7)$$

式中 $H=(C_1+C_2)/2$ 与 $K= C_1C_2$ 分别为膜曲面的平均曲率与高

斯曲率，Δ 是 Laplace-Beltrami 算符. 这是一个非常广泛与有趣的曲面方程. 经典微分几何曲面研究中的一些著名问题，如1894年比利时物理学家Plateau提出的肥皂膜与肥皂泡问题，即最小曲面问题($H=0$)与常平均曲率曲面问题($H=$常数)，都是方程(17.7)的两类特例. 同时，应当指出方程(17.7)是一个高度非线性的偏微分方程，其求解十分困难. 这一方程的结构及其求解已引起数学家的关注，被称为"使1812年泊松曲率弹性理论复苏"的重要文献之一[26].

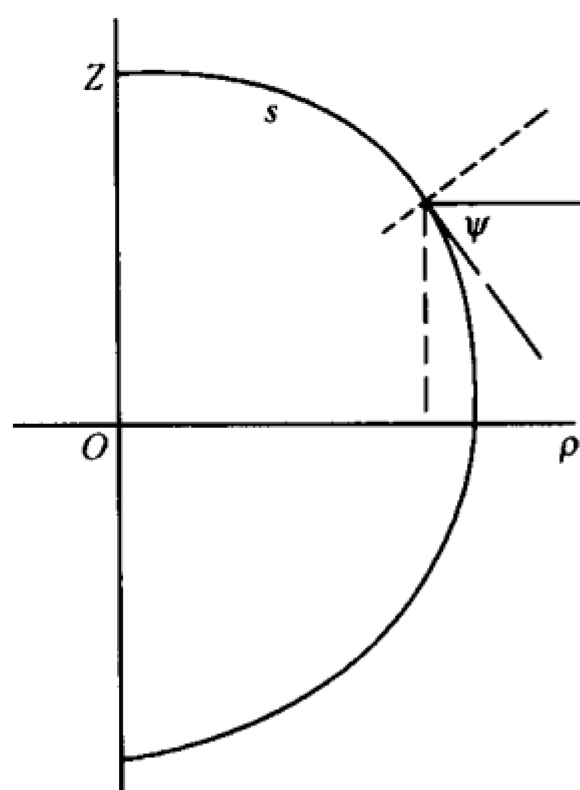


图 17.8 轴对称膜泡轮廓线的几何表示示意图

轴对称膜泡形状由 ρ-Z 平面上的轮廓曲线 $Z(\rho)$ 描述，其中 Z 为对称轴，ρ 为轮廓线上任一点距对称轴的距离，ψ 为 ρ 轴与该点切线之间的夹角.

随着研究工作的深入，人们注意到文献上常用的三个轴对称膜泡形状方程，即Helfrich的轴对称形状方程、1985年由Peterson[27]引入的另一个轴对称方程和普遍形状方程(17.7)的轴对称形式存在差别. 1976年Helfrich从(17.4)式的轴对称形式导出的形状方程[20]为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{\sin\psi}{2\cos\psi}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}\right)^2+\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}-\frac{\sin\psi}{\cos\psi\rho^2}-\frac{\Delta p\rho}{2k\cos^3\psi}-\frac{\lambda\sin\psi}{k\cos^3\psi}$$
$$-\frac{\sin\psi}{2\cos^3\psi}\left(\frac{\sin\psi}{\rho}-C_0\right)^2=0, \quad (17.8)$$

其中几何变量 ψ 与 ρ 的意义由图17.8给出. 这是一个关于 $\psi(\rho)$ 的非线性二阶微分方程.

将普遍形状方程(17.7)取轴对称形式，胡建国和欧阳钟灿[28]得出对应的轴对称形状方程

$$\frac{\mathrm{d}^3\psi}{\mathrm{d}\rho^3}-4\frac{\sin\psi}{\cos\psi}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\rho^2}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}+\frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\rho^2}+\frac{1}{\cos^2\psi}\left(1-\frac{3}{2}\cos^2\psi\right)\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}\right)^3$$

$$-\frac{7\sin\psi}{2\rho\cos\psi}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}\right)^2-\frac{1}{\cos^2\psi}\left(\frac{C_0^2}{2}+\frac{\lambda}{k}-\frac{2C_0\sin\psi}{\rho}-\frac{1-3\cos^2\psi}{2\rho^2}\right)\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}$$
$$-\frac{1}{\cos^3\psi}\left[\frac{\Delta p}{k}+\left(\frac{\lambda}{k}+\frac{C_0^2}{2}\right)\frac{\sin\psi}{\rho}-\frac{\sin\psi(1+\cos^2\psi)}{2\rho^3}\right]=0.$$
$$(17.9)$$

这是一个非线性三阶常微分方程,与 Helfrich 形状方程(17.8)在形式上有很大区别.

将原来三个一阶联立微分方程组形式的 Peterson 形状方程写为等价的关于 $\psi(\rho)$的微分方程,结果也是一个三阶的非线性常微分方程

$$\frac{\mathrm{d}^3\psi}{\mathrm{d}\rho^3}-\frac{1}{\cos\psi}\left(3\sin\psi+\frac{1}{\sin\psi}\right)\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\rho^2}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}+\frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\rho^2}+\frac{\sin^2\psi}{\cos^2\psi}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}\right)^3$$
$$-\frac{2+5\sin^2\psi}{\rho\sin2\psi}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}\right)^2+\frac{1}{\cos^2\psi}\left(\frac{C_0\sin\psi}{\rho}+\frac{\sin^2\psi}{\rho^2}+\frac{\Delta p\rho}{2k\sin\psi}\right)\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}$$
$$-\frac{1}{\cos^3\psi}\left[\frac{\Delta p}{k}+\left(\frac{\lambda}{k}+\frac{C_0^2}{2}\right)\frac{\sin\psi}{\rho}-\frac{\sin\psi(1+\cos^2\psi)}{2\rho^3}\right]=0,$$
$$(17.10)$$

但与方程(17.9)显然不同.从同样的自由能泛函出发作变分,竟然得出完全不同的形状方程.这些方程是否等价?它们是否都能正确地描述轴对称膜泡? 这些问题引起了人们的疑问.

郑伟谋等人从泛函变分中正确选择独立变分函数的原则出发,澄清了有关此一问题的疑问和争论[29].他们的研究表明:

(1) 由轴对称形式的自由能泛函推导膜泡形状方程时,应选择膜泡轮廓线为独立变分函数.在推导 Helfrich 形状方程(17.8)和 Peterson 形状方程(17.10)时,独立变分函数没有选对.

(2) 普遍形状方程取轴对称形式所得出的方程(17.9)是唯一正确描述轴对称膜泡形状的方程.方程(17.8)是方程(17.9)的特殊形式,在特殊条件下与方程(17.9)等价,即它只能给出轴对称膜泡形状的一部分解.而方程(17.10)则不是正确的轴对称膜泡方程,因此不应该再用方程(17.8)和(17.10)研究轴对称膜泡.

(3) 方程(17.9)具有初积分. 乘以一个积分因子 $\rho\cos^3\psi$ 后，方程(17.9)的等号右边成为全微分，其初积分给出一个与方程(17.8)很相似的方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{\sin\psi}{2\cos\psi}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}\right)^2+\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\rho}-\frac{\sin\psi}{\rho^2\cos\psi}-\frac{\Delta p\rho}{2k\cos^3\psi}-\frac{\lambda\sin\psi}{k\cos^3\psi}-\frac{\sin\psi}{2\cos^3\psi}\left(\frac{\sin\psi}{\rho}-C_0\right)^2=\frac{C}{\rho\cos^3\psi}, \quad (17.11)$$

其中 C 为积分常数. 方程(17.11)与(17.9)完全等价，但形式更为简洁. 而且因为是二阶方程，实际使用起来应比方程(17.9)方便. 不难看出，Helfrich 形状方程(17.8)正是方程(17.11)中积分常数 $C=0$ 的特殊情况.

17.2.3 轴对称膜泡方程的解析解

对于类脂双层膜泡形状的理论研究，标准的步骤是首先求出形状方程的解，然后再利用曲率自由能的二阶变分讨论这些解的稳定性. 但是，无论是普遍形状方程(17.7)还是轴对称形状方程(17.9)，均是高度非线性的微分方程，不存在普遍适用的求解方法. 然而，采用猜测试探法，研究者还是找到了轴对称膜泡方程(17.9)的 5 类解析解. 其中除球形解和柱形解是早在 1970 年代就已经求出的之外，其他三个非平凡解析解的都是近年来才求出的[30,32—34]，说明了 Hefrich 自发曲率膜理论的丰富多彩. 以下我们列出这些解，并略加讨论.

(1) 球形膜泡解

球形膜泡解为 $\rho=r_0\sin\psi$，其中 r_0 为球半径. 膜泡满足的约束条件为

$$\Delta p r_0^2+(2\lambda+kC_0^2)r_0-2kC_0=0. \quad (17.12)$$

(2) 柱形膜泡解

柱形膜泡解为 $\rho=r_1, \psi=\pi/2$，其中 r_1 为柱半径. 膜泡满足的约束条件为

$$\Delta p r_1^3 + \left(\lambda + \frac{kC_0^2}{2}\right) r_1^2 - \frac{k}{2} = 0. \tag{17.13}$$

(3) 正常红血球膜的双凹碟形

尽管红血球正常形状之谜是促成生物膜形状研究的动力之一,Helfrich 等人也曾从数值上得到过双凹碟形解,但直到1993年,欧阳钟灿及其日本合作者才从轴对称方程(17.9)出发,求出了红细胞双凹碟形的解析解[30]

$$\psi = \arcsin[C_0 \rho \ln(\rho/\rho_B)], \tag{17.14}$$

式中 $C_0<0$,ρ_B 是 $z(\rho)$ 具有最大值处的 ρ 值. 与此解对应的参数为

$$\Delta p = \lambda = 0. \tag{17.15}$$

图17.9给出了这个解析解. 为了对照,我们把冯元桢等人实测的人红细胞平均形状[31]也画在同一张图上,读者不难看出两者是何等地相似. 双凹碟形解析解的给出,从一定意义上表明了 Helfrich 流体膜自发曲率理论的成功. 经过细致研究,刘全慧等进一步发现,(17.14)式所表示的解在不同的参数区实际上代表了诸如类长椭球、有盖圆柱、类扁椭球等多种形状[32]. 图17.10给出了这些形状.

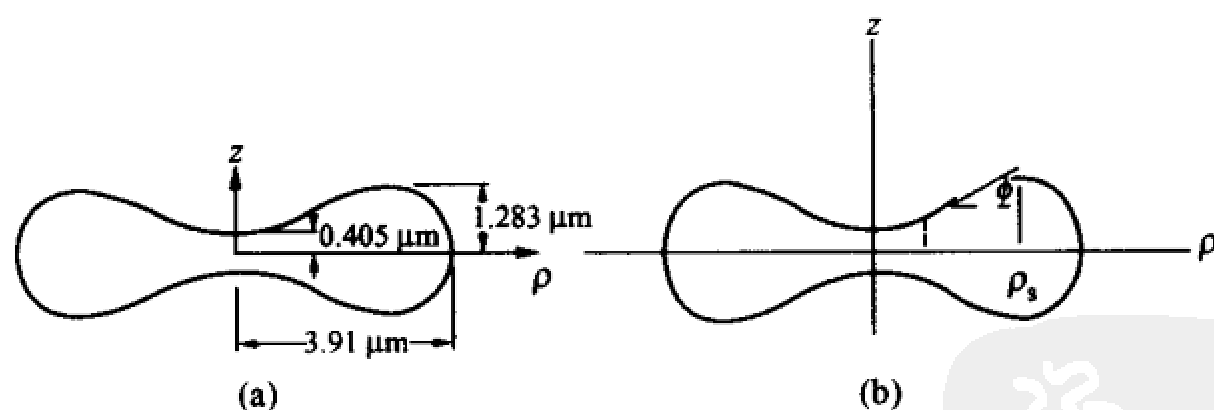


图17.9　人红细胞平均形状实测图(a)与解析解(b)

(4) 波纹形与竹节形膜泡解

此外,Naito, Okuda 和欧阳钟灿还从轴对称方程(17.9)出发,给出了表达式为

$$\sin\psi(\rho) = a\rho + b + c/\rho \tag{17.16}$$

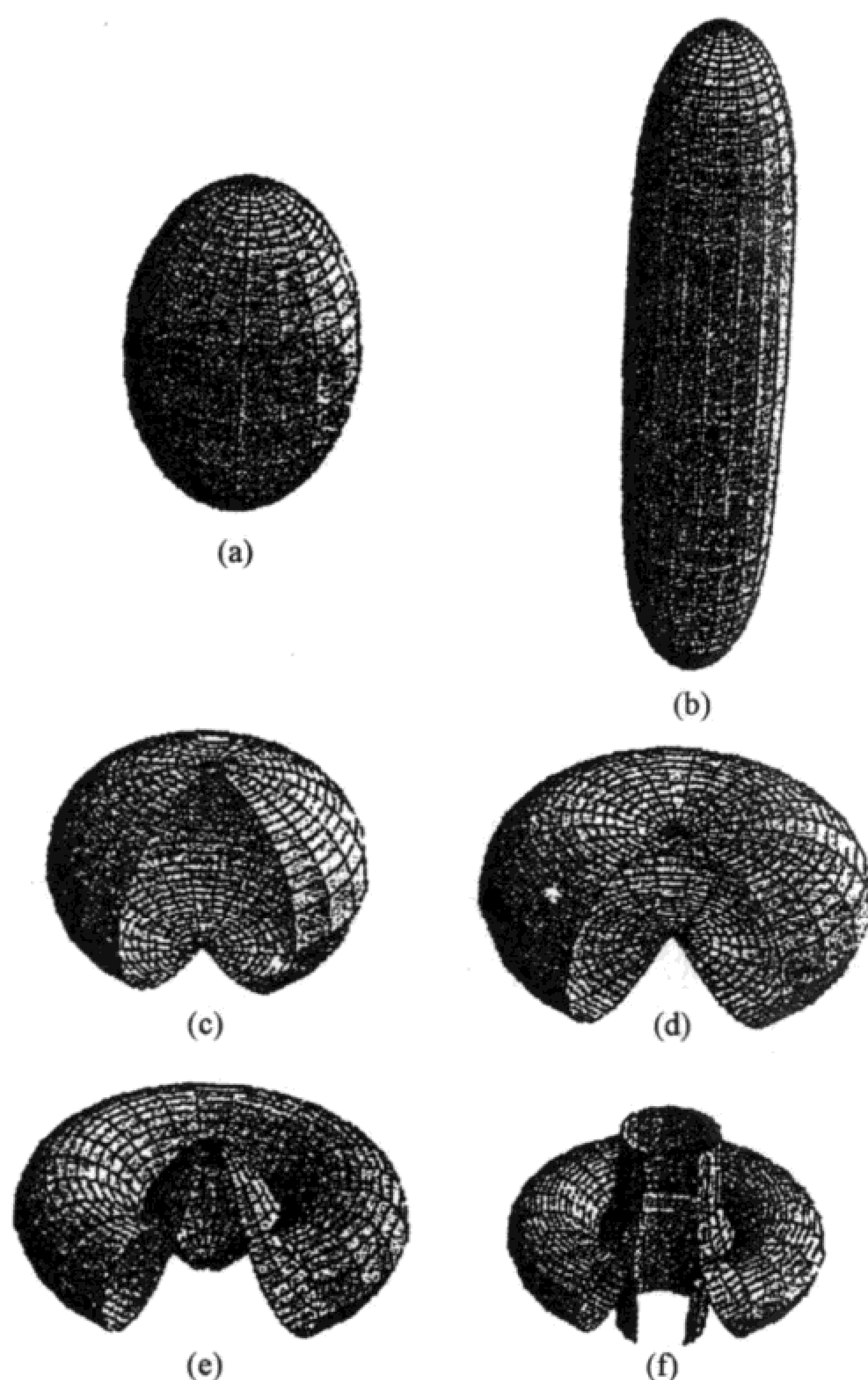


图 17.10 (17.14)式所代表的各种形状

(a) 类长椭球;(b) 有盖圆柱;(c) 类扁椭球;(d) 双凹圆盘;(e) 自交倒双凹圆盘;(f) 自交结点形圆柱.

的解析解(其中 a,b,c 为非零常数)[33],进一步揭示了 Helfrich 流体膜理论丰富多彩的内涵.图 17.11 给出了这个解所代表的两种膜泡形状.

(5) 正环形解及其实验证实

1990 年欧阳钟灿从普遍方程(17.7)出发,曾解析地预言了如图 17.12 所示的大小圆半径比为 $\sqrt{2}:1$ 的正环状泡的存在[34].通过

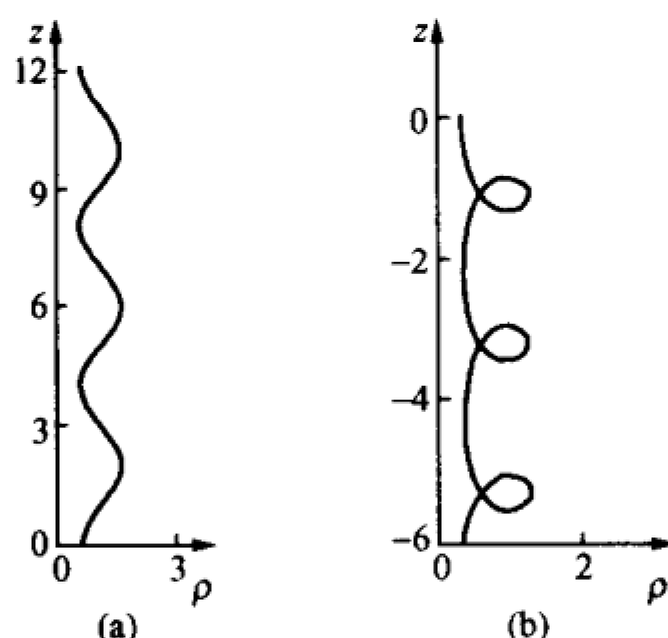


图 17.11　波纹形(a)与竹节形(b)膜泡的廓线

稳定性分析,他还给出了这种形状的膜泡稳定存在的必要条件

$$C_0r_0 < -(2^{1/2}\pi)^{1/2}(3/2 + 2^{1/2}/4), \tag{17.17}$$

其中 r_0 由 $4\pi r_0^2$ 等于环的总面积这一条件确定. 由于正环状膜泡是一种轴对称形状的膜泡，使用轴对称方程(17.9)求解应当更方便简洁. 这个解写出来即

$$\rho = R + r\sin\psi, \tag{17.18}$$

其中 R,r 分别为大、小圆半径. 相应的参数约束条件为

$$\begin{cases} R/r = \sqrt{2}, \\ \Delta p + 2kC_0 = 0, \\ \lambda - 2kC_0(1 - C_0/4) = 0. \end{cases} \tag{17.19}$$

此一预言发表后不久,Mutz 和 Bensimon 在部分聚合的磷脂膜实验中即观察到稳定存在的这种类似“救生圈”的膜泡[35]. 他们观察到的 24 个大小不等的环形膜泡的大小半径比都严格地遵从 $\sqrt{2}:1$ 的规律(图 17.12). 进一步的分析还表明,这些实验中观察到的膜泡都满足稳定性条件(17.16). 此后,另外两个实验组也独立地观察到了这种环形膜泡[36].

从 Helfrich 流体膜理论预言环形泡并为实验证实,表明这一理论不仅能够说明红细胞的形状,而且可以预言并指导实验去发现新的膜泡形状. 这一工作引发了国际同行对环形以及具有更高

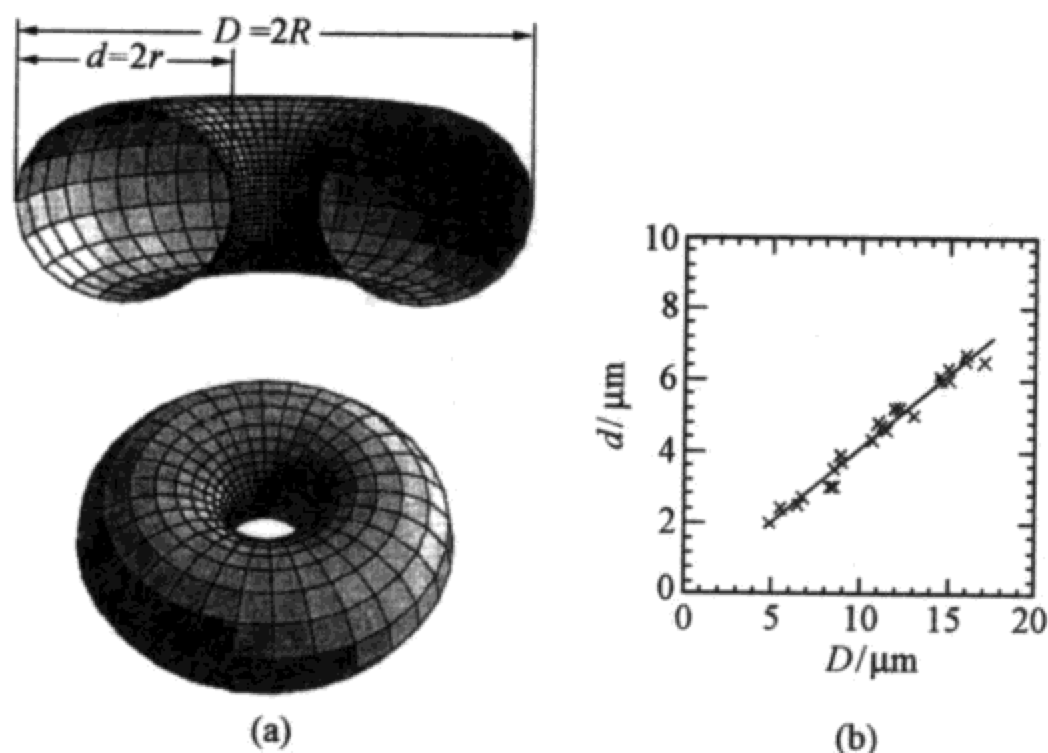


图 17.12 理论上预言的环形膜泡形状(a)及实验中观察到的环形膜大小半径比(b)(实线为理论预言的$\sqrt{2}$:1线)

亏格的膜泡研究的兴趣，其研究范围超出了轴对称形状. Seifert，Julicher，Lipowsky 等人[37]和 Fourcade[38]采用共形变换方法和数值解，从理论上预言了多种形状的偏心环和多孔环膜泡. Bensimon 等相继在实验上观察到这些偏心环及多孔环膜泡[39]，欧阳钟灿和谢毓章从方程(17.7)出发对其中的一种偏心环给出了解析解[40]. 图 17.13 给出了 Lipowsky 等人得出的亏格为 2 的 Lawson 曲面的几个共形变换曲面[41]

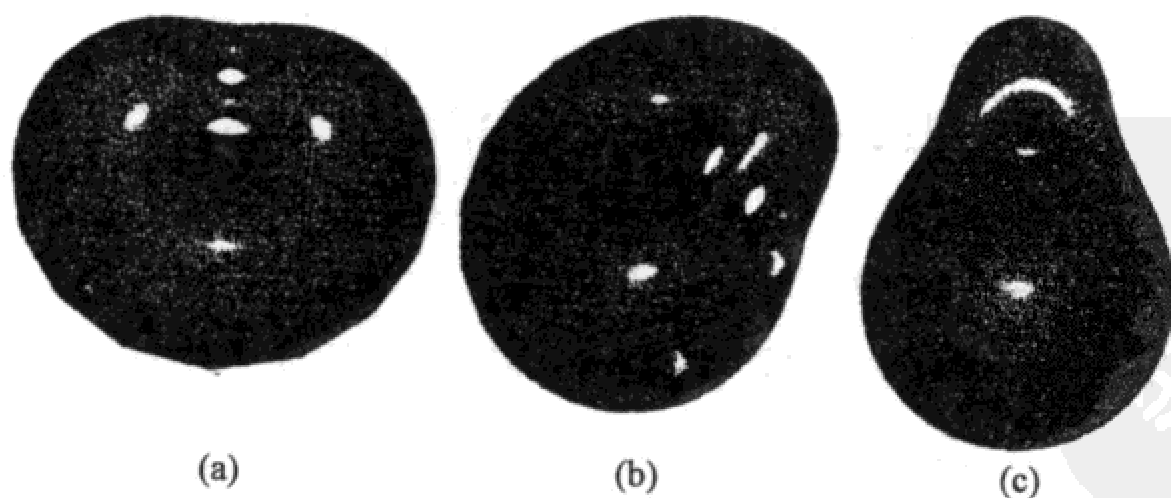


图 17.13 亏格为 2 的 Lawson 曲面及其共形变换曲面

三者具有相同曲率能约化体积，其中(a)与(c)具有同一对称面，(b)无任何对称面.

17.2.4 数值方法研究膜泡形状的若干主要结果

17.2.3 小节给出了轴对称膜泡形状方程的一些解析解，这些解既可解释实验中出现的膜泡形状，又能预言新膜泡形状而指导实验，显示了 Helfrich 自发曲率理论丰富的内涵，使人们看到这一理论确实是研究类脂双层膜泡形状的有预言能力的理论. 然而由于膜泡形状方程(17.7)和(17.9)的高度非线性，用解析方法求解受到了很大限制. 而且由于解析解对应的物理参数范围极为局限，这些解在参数空间中仅仅是一些孤立的点. 此外，生物膜泡形状复杂，绝大多数形状不可能用数学公式解析表达；同时，涉及膜泡的融合、分裂以及膜泡的粘连、结合等过程的膜泡形状，也是解析方法难以处理的问题. 因此，探索膜泡形状的大量工作必须使用数值方法进行. 近 20 年来，这方面的研究取得了丰富的结果. 限于篇幅，本小节只简要介绍三方面的结果.

(1) 膜泡形状的相图研究

所谓膜泡形状的相图研究，指的是在一定的参数空间中，利用支配膜泡形状的规律，通过数值计算，确定膜泡形状与参数之间的对应关系. Lipowsky 等人在这方面作了系统的工作[37,42]，经过大量数值计算，他们给出了 Helfrich 自发曲率模型和双层耦合(bilayer-coupling)模型情况下的膜泡相图. 图 17.14 示出他们在(C_0, v)参数空间给出的自发曲率模型的相图，注意其中 C_0, v 分别是约化自发曲率和约化体积[42]. 图中给出的是球拓扑轴对称膜泡的相图.

(2) 病态红细胞形状

利用由 Brakke 发展的一套名为“表面演化器”(Surface Evolver)的作图软件包[43]，严洁等人曾直接从 Helfrich 自发曲率弹性自由能公式(17.4)出发，探索了在约化自发曲率和约化体积空间(C_0, v)可能出现的多种非轴对称膜泡形状. 在不同的参数范围内，他们得到 5 种类似文献[23]给出的诸如有角形、镰形等病

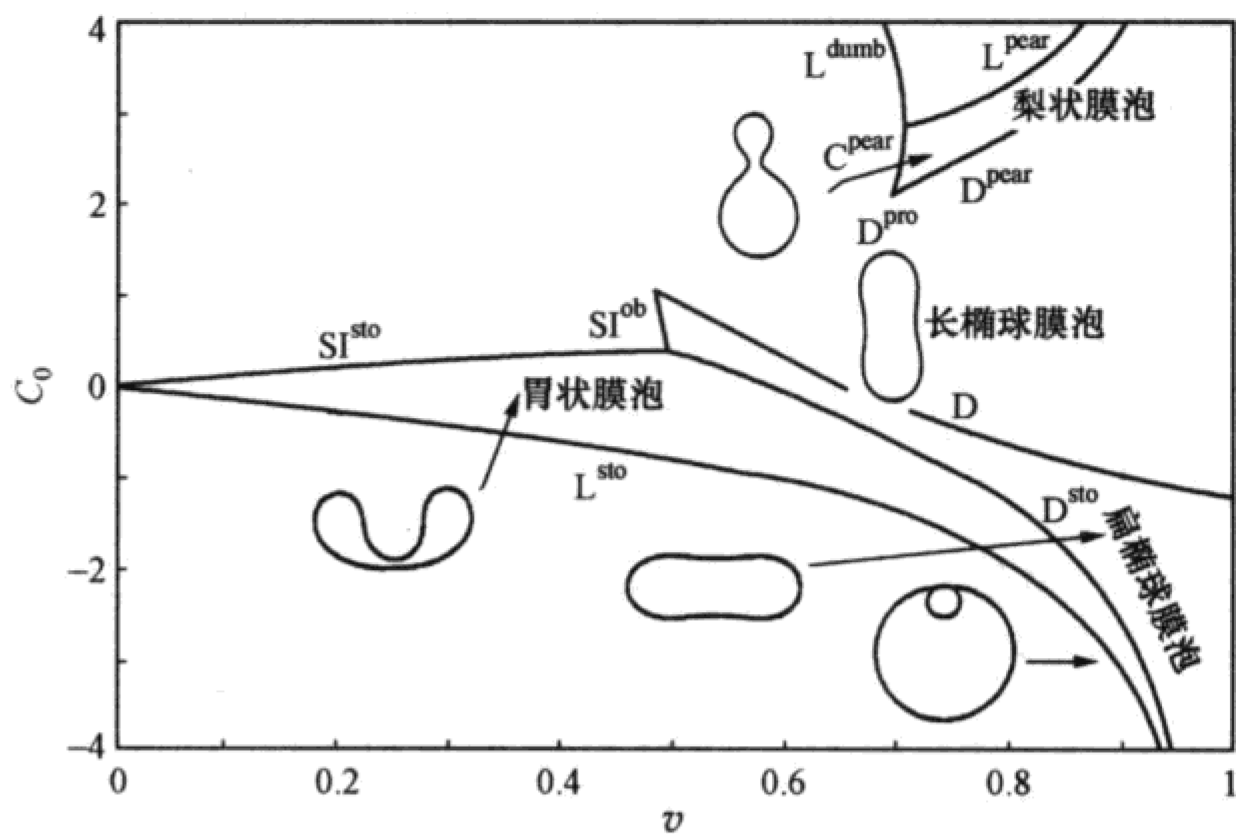


图 17.14 自发曲率模型的膜泡相图

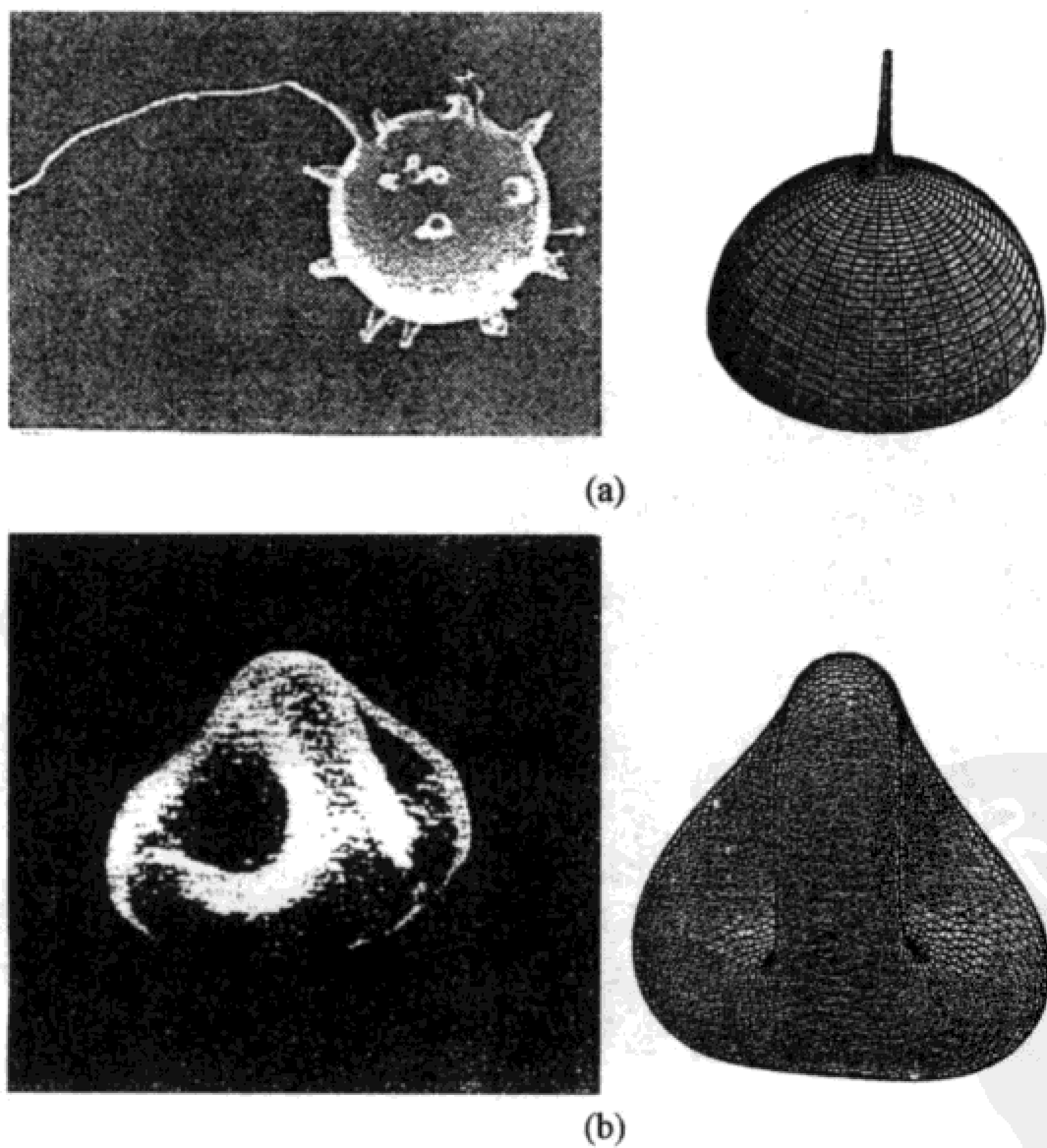


图 17.15 利用“表面演化器”给出的非轴对称膜泡形状[45]

(a) 红细胞濒临死亡时的麦琳状(临床照片(左),数值结果(右)) ;(b) 三凹形红细胞 (临床照片(左),数值结果(右)).

态红细胞形状的稳定膜泡[44]表明了数值方法在研究类脂双层膜泡形状方面的威力.图17.15给出近年来由周建军和张勇等人[45]利用“表面演化器”软件给出的几个非轴对称膜泡形状,并将它们与Bassis[23]给出的临床照片相比较.

(3) 开口膜泡形状和膜上微管的生成

前面研究的膜泡均为闭合膜泡,然而实验上相继有开口膜泡发现.Hontani等人(1998)发现[46],如果在已形成磷脂膜泡的溶液中加入一种名为Talin的膜蛋白分子,一定浓度的Talin分子会将膜泡打开,形成稳定的开口膜泡.随着Talin浓度的增加,泡的形状随之改变.有趣的是,此一过程有可逆性(图17.16(a)).如果减少Talin浓度,开口泡会逐渐减小开口大小,直至Talin浓度为零时又重新闭合.周建军[47]和涂展春[48]利用Helfrich自发曲率模型初步探讨了这一问题.他们唯象地引入开口处线张力和开口处弯曲弹性模量对自由能的贡献,利用能量变分导出开口膜的形状方程和边界曲线方程,并用表面演化器求出一些开口泡的形状(图17.16(b)).需要指出的是,文献[47]处理的是轴对称情况,文献

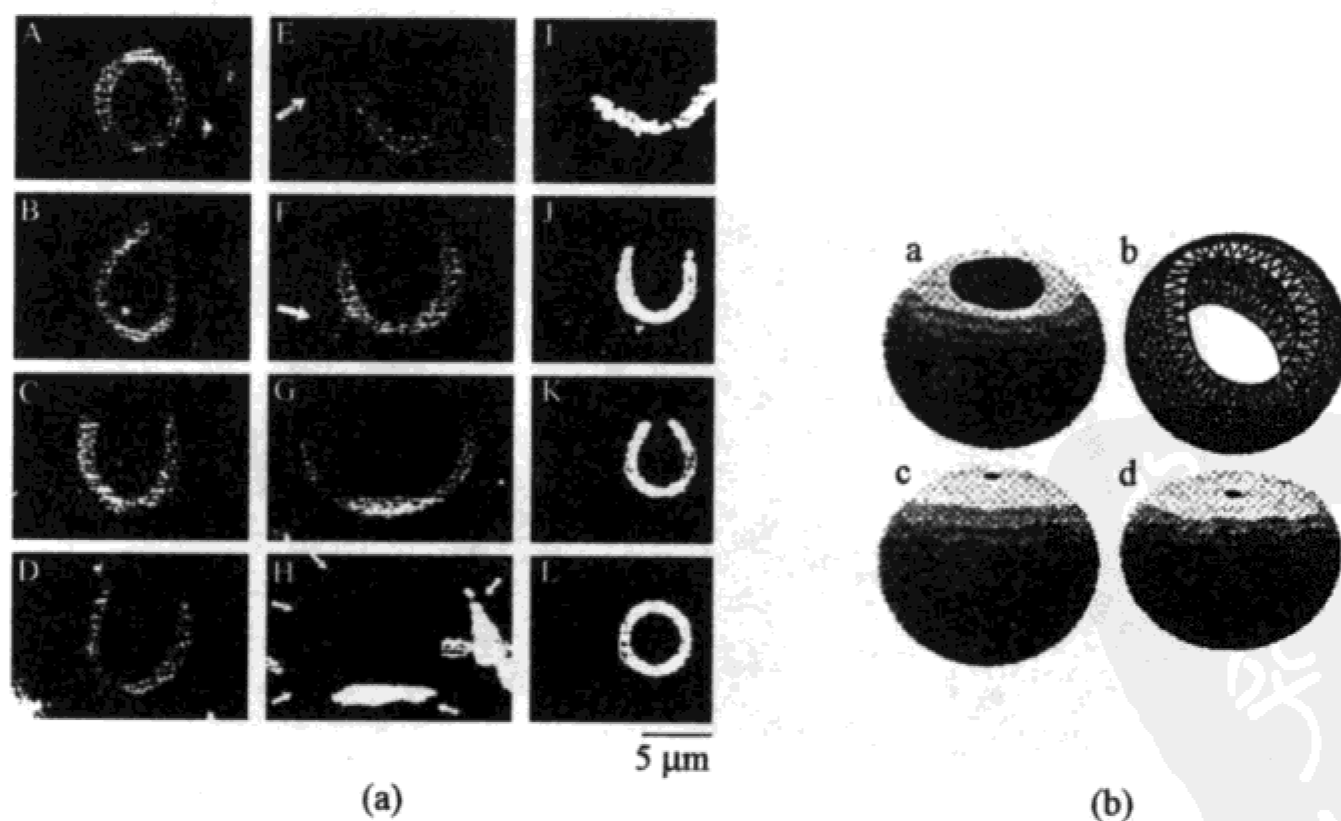


图17.16 文献[46]实验中观察到的膜泡形状随Talin浓度变化的过程(a)和文献[47]给出的部分数值模拟结果(b)

[48]给出的膜泡形状方程和曲线方程解除了轴对称限制，适用于任意形状.

另外一个有趣的新结果是 Derenyi 等人(2002)利用曲率自由能模型处理了膜上微管生长和相互作用的问题[49]. 由于膜上微管生成涉及许多生物过程，这一问题的讨论难度很大. 通过将长度为 L、半径为 R 的微管自由能极小化，文献[49]的作者求出了微管的平衡半径 R_0 和平衡拉管力 f_0，并利用轴对称膜泡方程，得到微管形状以及拉管力 f 与管长 L 的定量关系. 特别有意思的是，他们利用"表面演化器"软件得到了如图 17.17 所示的膜面上锚定力 f_p 与生成微管高度 h 的依赖关系.

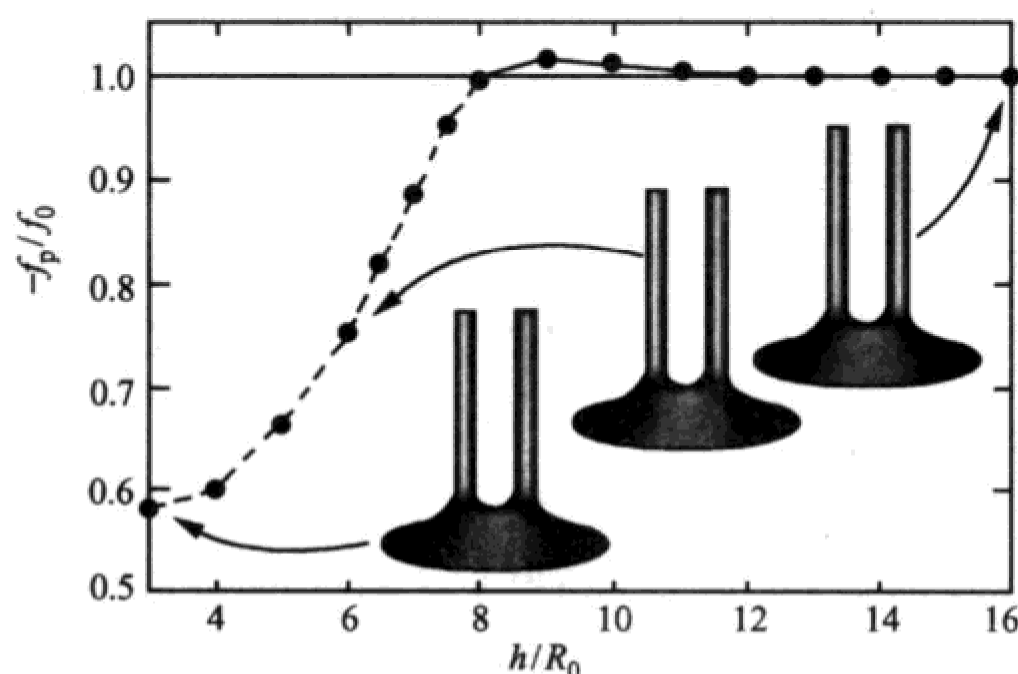


图 17.17 微管生成中膜面锚定力与微管生成高度的依赖关系[48]

本小节给出的以上研究类脂双层膜的数值研究成果仅仅是一些有代表性的新成果，许多与实验相联系的重要研究成果都未能提及. 对这些成果有兴趣的读者，可阅读 Seifert 和 Lipowsky 所撰的长篇综述文章[50].

17.3 手征分子膜的螺旋结构理论

17.3.1 实验事实

在千姿百态的生物形态中，小如细菌，大如海螺，螺旋状形态

非常多见. 令人迷惑不解的是,从生物分子上溯到人这种高等动物,各个层次都存在着普遍的手征不对称. 例如,在地球上所发现的氨基酸多见于左旋,蛋白质和 DNA 基本上是右旋;螺旋形的细菌、旋花类植物的向上盘绕以及海螺均以右旋占绝大多数;人类中的左撇子也终究是极少数. 因此,形成这种手征不对称性的原因一直是人们探索生物奥秘最有兴趣的问题之一.

1984 年《日本化学快报》同时报道了日本九州大学等两个实验室对同一类人工双层膜的螺旋结构的发现[51]. 这类膜都是由具手征性的分子构成. 在较高的温度,这类膜以闭合泡形式出现. 降低到某一临界温度以下,泡发生破裂,膜的构成解体,组成膜的分子重新凝聚为一种扭曲的螺带. 随着温度进一步降低,这些螺带会变形成一种新的螺旋结构——如同缠绕在一个长圆柱上的缎带,其螺旋角均约等于 45°. 这些"缠"在圆柱上的螺旋带不仅沿长度方向迅速生长,而且也会沿侧向生长,最后使螺间距闭合而生成直径在 0.1～10 μm 的细长管(图 17.18). 之后,又相继有多个实验室报道了类似发现[52—57]. 1990 年 3 月美国物理学会大会上国家海军实验室的 Schnur 曾以《用生物工程进行精细结构加工》为题作过一个大会报告,报道了这种细管镀金或镀铜后将开发出可用于光电技术、微形手术和药物载体的新元件. 由于双层膜螺旋结构对生命科学的基础意义及其实用潜力,引起了在理论上解释膜为

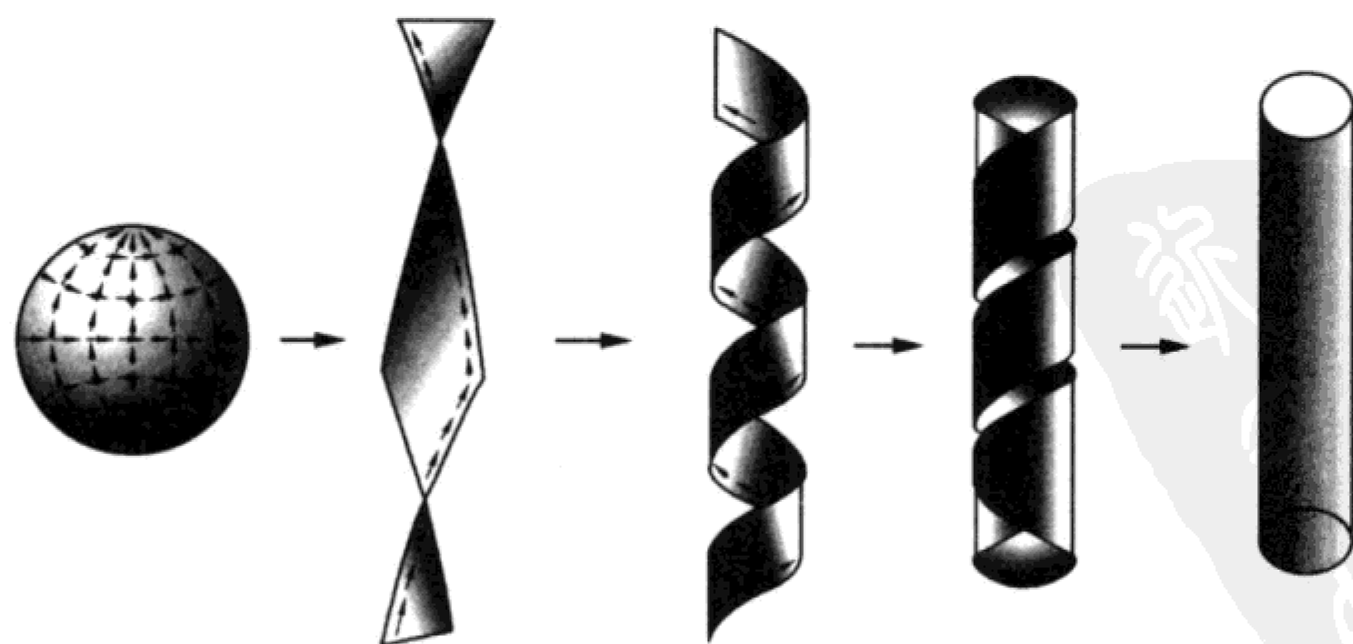


图 17.18　螺旋膜生长示意图

何自动卷曲成螺旋的研究热潮.

17.3.2 螺状液晶与倾斜手征膜弹性自由能

应该指出,从 Helfrich 自由能(17.4)式导出的方程(17.7)不能描述螺旋结构,其原因在于表达式(17.3)和(17.4)均不具手征性,即在镜面对称操作后它们都不改变正负号.因此,实验中发现的螺旋膜结构在上一节叙述的理论框架中无法处理.要处理这一结构,必须寻找新的理论.

第一个探索性理论是由 Helfrich 提出的[58].他假设这类膜的边缘有一种自行挠曲的力,换句话说,假设膜边缘有抵抗挠曲形变的弹性能线密度

$$\mathscr{F} = -k_{\mathrm{T}}\sin\phi\cos\phi, \tag{17.20}$$

其中 k_{T} 为挠曲弹性系数,ϕ 为挠曲的螺旋角.这样一来,对 F 变分求极小即能得到 $\phi=45°$的实验结果. de Gennes 对这个问题也甚感兴趣,他认为组成这类膜的分子具有铁电性,因而在膜的边缘有铁电极化电荷并依靠它们的静电相互作用力使膜卷曲[59].根据这种看法,Helfrich 与 Prost 提出一个铁电液晶的膜模型[60],认为在自由能中存在着一项联系分子手征性的新作用项(形如(17.20)式),不过此时的角变量 ϕ 被假设为分子长轴取向在膜面的投影与圆柱轴向的夹角.这个改善的理论可以解释最后形成的那种缠绕圆柱面的螺旋角为 45°的螺旋结构,但不能说明球形泡的解体及中间状态——扭曲螺带.

应该说,Helfrich 和 de Gennes 对人工膜螺旋结构的理论是唯象和不完善的. de Gennes 定性解释了球泡破裂的原因;Helfrich 解释了卷曲螺带的 45°螺旋角,但他们的理论不能对螺旋结构的形成提出系统的解释,也无法对螺旋尺度究竟与哪些物理性质有关作出回答.

为了全面解释螺旋结构的形成,欧阳钟灿和刘寄星注意到以下实验事实,即所有涉及螺旋结构形成的成膜材料中均含有手征

性分子. 而按照液晶理论，当将含手征分子的丝状相液晶降低到某一温度时，其结构将从丝状相(L_α)过渡到螺状相(L_{β^*})，而螺状相液晶常有螺旋结构. 据此，他们提出了基于螺状相液晶的"倾斜手征膜理论"[61]，此一理论的基本要点为：

借鉴螺状液晶的曲率弹性理论，他们把膜处理成两个曲面 $\boldsymbol{Y}(u,v)$ 和 $\boldsymbol{Y}(u,v)+\boldsymbol{n}(u,v)t$ 之间夹着的一层弯曲的螺状液晶(此处 u,v 是曲面上的曲纹坐标，t 是双层的厚度，$\boldsymbol{n}$ 是曲面 $\boldsymbol{Y}$ 的外法向单位矢量). 在微分几何学中

$$\boldsymbol{n}=(\partial_u\boldsymbol{Y}\times\partial_v\boldsymbol{Y})/\sqrt{g}\,, \tag{17.21}$$

其中 $g=\det(g_{ij})$，度规张量 $g_{ij}=(\partial_i\boldsymbol{Y})\cdot(\partial_j\boldsymbol{Y})(i,j=1,2=u,v)$. 在 L_β 相和 L_{β^*} 相，描述分子平均取向的单位矢量 $\boldsymbol{d}(u,v)$ 与 $\boldsymbol{n}$ 并不重合. 描述 $\boldsymbol{d}$ 的倾斜角 θ 和方位角 ϕ 如图 17.19(c)所示.

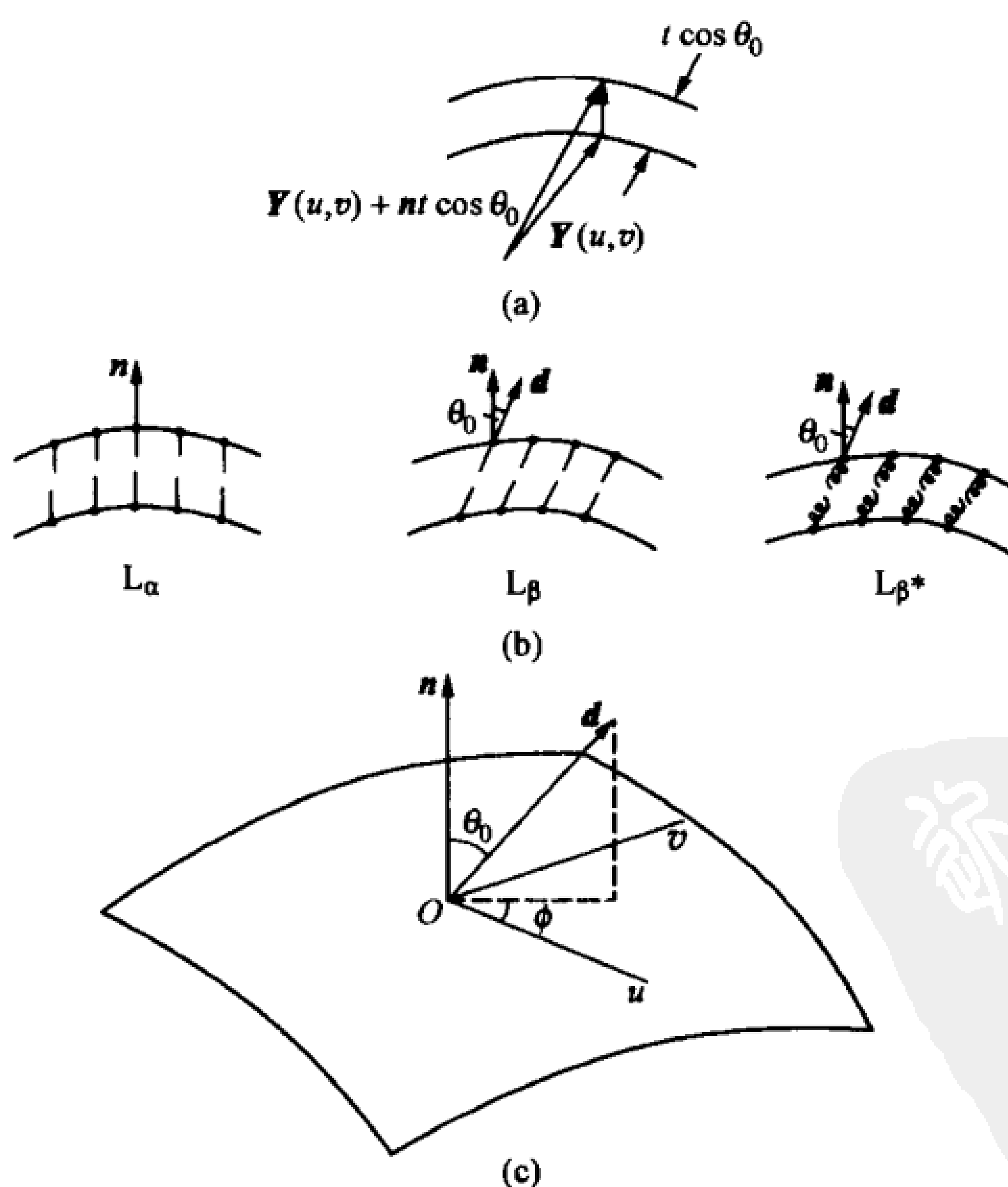


图 17.19 螺旋相类脂双层膜的位形

(a) 双层的几何形状；(b) 双层中不同相的分子取向；(c) 曲面的几何位形.

双层均匀 L_β 相和 $L_{\beta'}$ 相的标识是烃链相对于双层法线 $\boldsymbol{n}$ 具有一定的倾斜角 $\theta=\theta_0$. 为了方便起见,可以避免使用标量参数 $\varphi(u,v)$ 而把 $\boldsymbol{d}(u,v)$ 写做与坐标无关的形式:

$$\boldsymbol{d} = d_1\partial_u\boldsymbol{Y} + d_2\partial_v\boldsymbol{Y} + \boldsymbol{n}\cos\theta_0, \tag{17.22}$$

式中 d_1 和 d_2 是 u 和 v 的两个标量函数. 由于 $\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{d}=1$,因此

$$g_{ij}d_id_j - \sin\theta_0^2 = 0. \tag{17.23}$$

根据 Frank 理论给出的螺状液晶的曲率弹性能密度 g^{ch} 表达式(17.2)中,代表手征性的能量密度项是第一项:

$$g_{\mathrm{ch}} = -k_2\boldsymbol{d}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{d}). \tag{17.24}$$

引用(17.22)和(17.23)式,(17.24)式可以写成

$$g_{\mathrm{ch}} = -k_2\varepsilon_{3ji}[g_{ik}(d_{k,j} + \Gamma^i_{jl}d_l)\cos\theta_0 - 2L_{jk}g_{il}d_kd_l]g^{-1/2}, \tag{17.25}$$

式中 ε_{ijk}是置换张量,Γ^k_{ij}是第二类 Christoffel 符号. 由于双层厚度 t 与膜的横向尺度相比可以忽略不计,因此可以把 g_{ch}的体积分用对 $\boldsymbol{Y}$ 的面积分乘以 t 来代替. 这样,双层的表面能密度 g_{TCLB}成为

$$g_{\mathrm{TCLB}} = tg_{\mathrm{ch}}\cos\theta_0 + \lambda(u,v)(g_{ij}d_id_j - \sin^2\theta_0), \tag{17.26}$$

最后一项来源于约束条件(17.23),$\lambda(u,v)$是相应的拉氏乘子. 于是双层的总曲率自由能成为

$$\mathscr{F} = \oiint g_{\mathrm{TCLB}}\mathrm{d}A = \oiint g_{\mathrm{TCLB}}g\mathrm{d}u\mathrm{d}v. \tag{17.27}$$

17.3.3 螺旋膜形状方程与螺旋膜解

对总自由能(17.27)式变分,就得到分子长轴在膜面投影 d_1 和 d_2 的方程

$$2\lambda g^{1/2}g_{ij}d_j + k_2t\varepsilon_{3jk}[2(g_{kl}L_{ij} + g_{ik}L_{jl})d_l\cos\theta_0 - (g_{ij,k} + g_{kl}\Gamma^l_{ij})\cos^2\theta_0] = 0 \quad (i=u,v), \tag{17.28}$$

以及膜面 $\boldsymbol{Y}(u,v)$的平衡形状方程

$$g^{-1/2}k_2t\varepsilon_{3jl}[(Kg_{jk} - 2HL_{jk}) + (\partial_j\partial_k + \partial_m\Gamma^m_{jk})]\cdot g_{il}d_kd_i\cos\theta_0$$

$$- \lambda L_{ij} d_i d_j = 0. \tag{17.29}$$

方程(17.28)和(17.29)构成倾斜手征膜理论的基本方程组，它们决定膜面 $\boldsymbol{Y}(u,v)$的平衡形状及分子投影方向.这是一组高度非线性的联立代数和偏微分方程组，很难求解.

经过相当繁复的计算，文献[61]给出了这组方程的三组精确解.下面用图17.20将这些解表示出来，图中用小箭头表示分子长轴在膜面投影.

(1) 球泡解

$$Y = r_0\{\cos\phi\sin\theta, \sin\phi\sin\theta, \cos\theta\}, \tag{17.30}$$

其中 r_0 为球半径.分子长轴投影可以沿径向，亦可沿纬向排列.此种分子投影方式有两个奇点(图17.20(a)).

(2) 扭曲螺带(正螺面)解

$$Y = \{\rho\cos\phi, \rho\sin\phi, b\phi\}, \tag{17.31}$$

其中 $|\rho| \leqslant R$，R 为正螺面半径，$0 \leqslant \phi \leqslant 2n\pi$，$n$ 为螺旋数，$2\pi|b|$为螺距.分子投影方向既可平行于膜的边缘线，亦可垂直于边缘线(图17.20(b)).

(3) 缠绕螺旋带解

$$Y = \{\rho_0\cos\phi, \rho_0\sin\phi, z\}, \tag{17.32}$$

其中 ρ_0 为柱半径，$2\pi b$ 为螺距.

对于 $k_2>0$，分子投影方向平行于带边缘时为右手螺旋，垂直于带边缘时为左手螺旋，螺旋角分别严格为±45°(图17.20(c)).

将上面求得的各组解代入方程(17.26)和(17.27)，可计算出不同形状膜的等面积弹性自由能 $\mathscr{F}$，三种形状膜的自由能有以下关系：

$$\mathscr{F}_{\text{球面}} > \mathscr{F}_{\text{正螺面}} > \mathscr{F}_{\text{螺带}}. \tag{17.33}$$

以上膜面形状和分子长轴投影的解是在强手征假定下得出的，即在只考虑螺状液晶弹性自由能(17.2)式中等号右边第一项——手征项的情况下给出的.如果把(17.2)式中非手征项的贡献作为微扰量考虑在内，将螺带解代入，可以得到螺带解的弹性自由能为

$$\mathscr{F}_{\text{total}} = A\left[\frac{k_N t}{2\rho_0^2}(1 + \sin\theta_0^2) - \frac{2|k_2|t}{\rho_0}\sin\theta_0^2\right]\cos\theta_0, \quad (17.34)$$

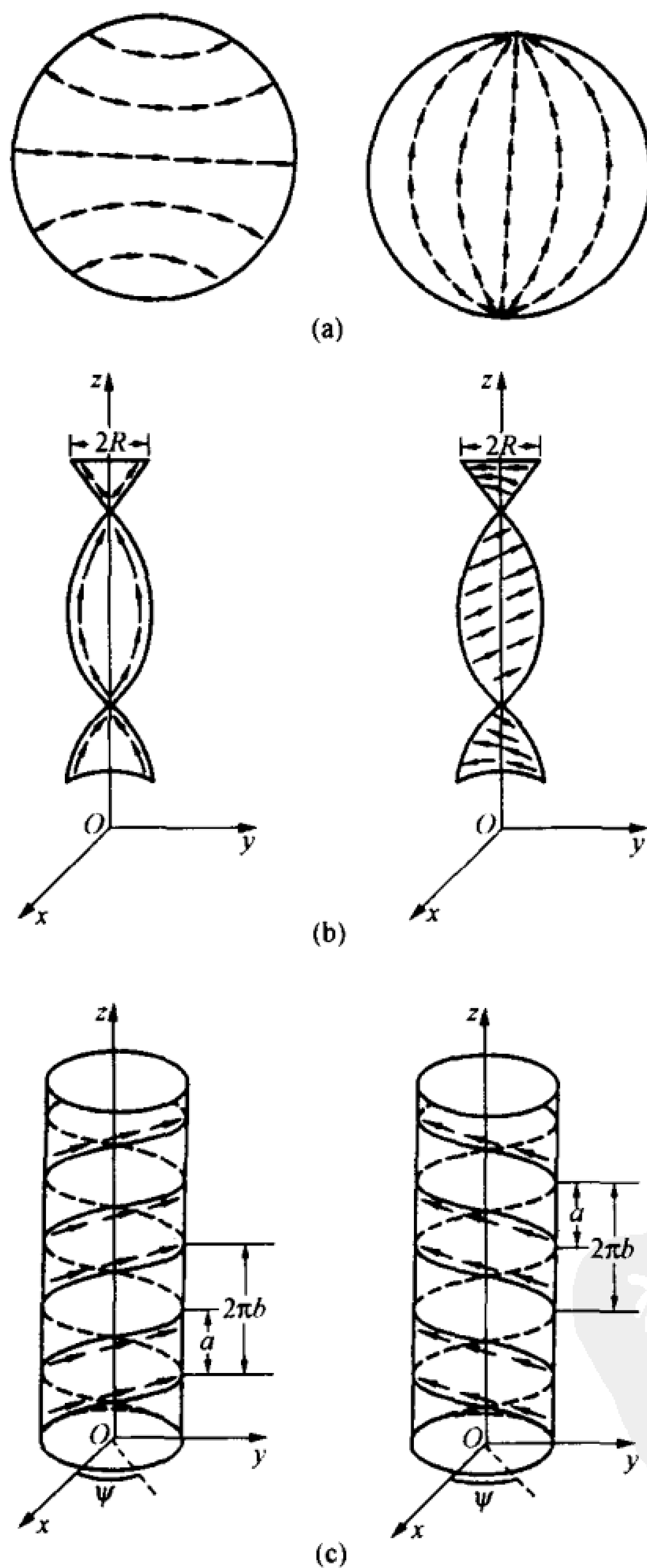


图 17.20 理论给出的三组解析解：球面(a)；正螺面(b)；螺旋带(c)

其中 A 为螺带面积，ρ_0 为螺带半径，近似地取 $k_N=k_{11}=k_{22}=k_{33}$. (17.34)式等号右边方括号中的第一项是非手征项对自由能的贡献，第二项是手征项的贡献. 不难看出非手征项倾向于使螺带半径 ρ_0 变大，手征项则倾向于使 ρ_0 变小. 二者竞争的结果，使螺带平衡半径的取值成为

$$\rho_0 = (k_N/2|k_2|)(1+\sin^2\theta_0)/\sin^2\theta_0, \tag{17.35}$$

其中 $k_N/2|k_2|$ 是螺状液晶的螺距大小. 根据实验测量的各种磷脂的弹性系数，由(17.32)式估算出的 ρ_0 正好在 0.1～10 μm 的范围内，与实验事实相符.

以上结果，对于膜从流体相(L_α)转变到手征相(L_{β^*})时的解体、解体后两亲分子聚合成扭曲长带并进而形成缠绕在柱面上的45°螺旋结构等一系列实验上观察到的过程与现象，给出了合理的解释.

欧阳钟灿和刘寄星基于螺状液晶模型提出的倾斜手征膜理论[61]发表后，得到了进一步的实验支持. Seilinger[62]和 Schnur 等人[63]指出，de Gennes 的膜自发电极化理论[59]与 Chappell 和 Yager 所作的电介质实验[64]相悖，而 Lubensky-Prost 的非手征膜理论[65]所预言的螺管半径与螺管长度关系与实验事实不符. 唯有手征性引发倾斜双层膜弯曲形成圆柱螺带的理论可与实验相容. 文献[63]特别指出，圆二色光实验表明圆柱螺带之所以形成确实是由于手征分子堆积的结果.

17.3.4 胆结石形成机理与各向异性手征螺旋膜

Konikoff 和 Benedek 等人(1992)在研究胆结石的形成机理时[66]，发现了一个奇怪的现象：他们先配备好摩尔比为 97.5 : 0.8 : 1.7 的胆汁牛磺胆酸钠、卵磷脂和胆甾醇溶液，首先出现超饱和的胶束和膜泡结构. 在溶液稀释化的 2～4 h 内，可以观察到丝状结构出现. 几天之后，丝状结构弯曲形成大螺旋角($\phi\approx54°$)的螺旋，然后这些螺旋保持高螺旋角侧向生长，形成细管. 在几周之内，这

些高螺旋角的螺旋和细管消失，随之出现的是小螺旋角($\phi\approx 11°$)的螺旋结构和由之长成的小螺旋角细管的形成. 最后这些小螺旋角螺旋和细管也消失，只留下片状单水胆甾醇晶体. 图 17.21 示出了这一演化过程.

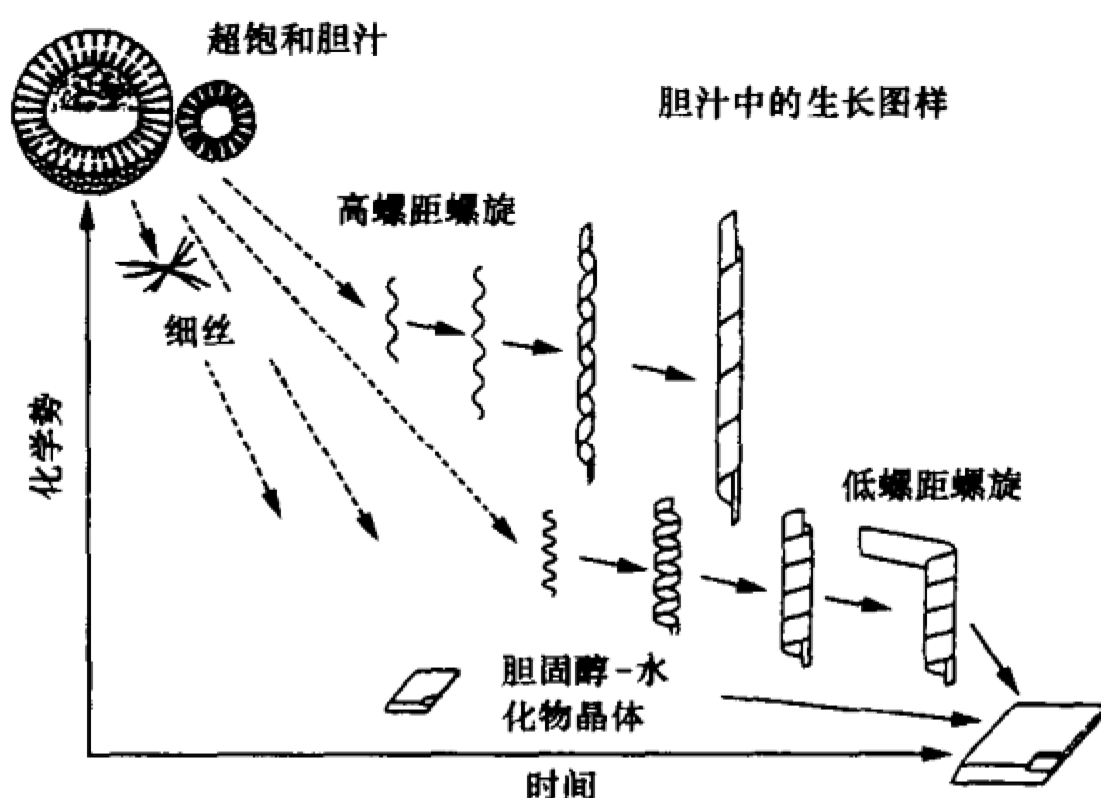


图 17.21　胆结石形成过程中出现的两种螺旋膜

为什么在胆结石形成过程中，会出现两类不同螺旋角的螺旋结构?这两种螺旋结构的螺旋角与我们在 17.3.2 小节中讨论的螺旋结构的螺旋角为何如此不同? 这成了一个挑战性的问题.

Chung 等人(1993)首先利用各向异性倾斜手征双层膜模型讨论了此一问题[67]. 他们从此一模型推出膜弹性自由能密度

$$g=\frac{1}{2\rho_0^2}\left[k_{cc}\cos^4\phi+k_{pp}\sin^4\phi+\frac{k_{cp}}{2}\sin^2 2\phi\right]-\frac{k^*}{2\rho_0}\sin 2\phi, \tag{17.36}$$

其中 ρ_0，ϕ 分别为螺旋带的半径和螺旋角，k_{cc}，k_{pp}，k_{cp}，k^* 为弹性系数. 据此他们得出 $\tan\phi=(k_{cc}/k_{pp})^{1/4}$的关系. 于是相对于实验发现的两类螺旋，两个弹性系数之比 k_{cc}/k_{pp}分别应为 3.4 和 0.0015. 按照这一结果，不同螺旋角的螺旋结构很可能是由不同的磷脂分子形成的.

Seilinger 等人(1996)对这一问题进行了重新讨论[68]. 他们认为,Chung 等人上述结果中两个弹性系数之比相差约 2000 倍的结果令人怀疑,认为[67]可能是把实验发现的螺旋边界方向和手征分子长轴倾斜方向混淆了. 在他们的理论[68]中,Seilinger 等人假定分子倾斜方向可以随螺旋带宽度方向线性变化,对图 17.22 所示的螺旋带形成图像作了定量解释. 但是,他们的理论并没有能回答为何会出现两类螺旋角的疑问.

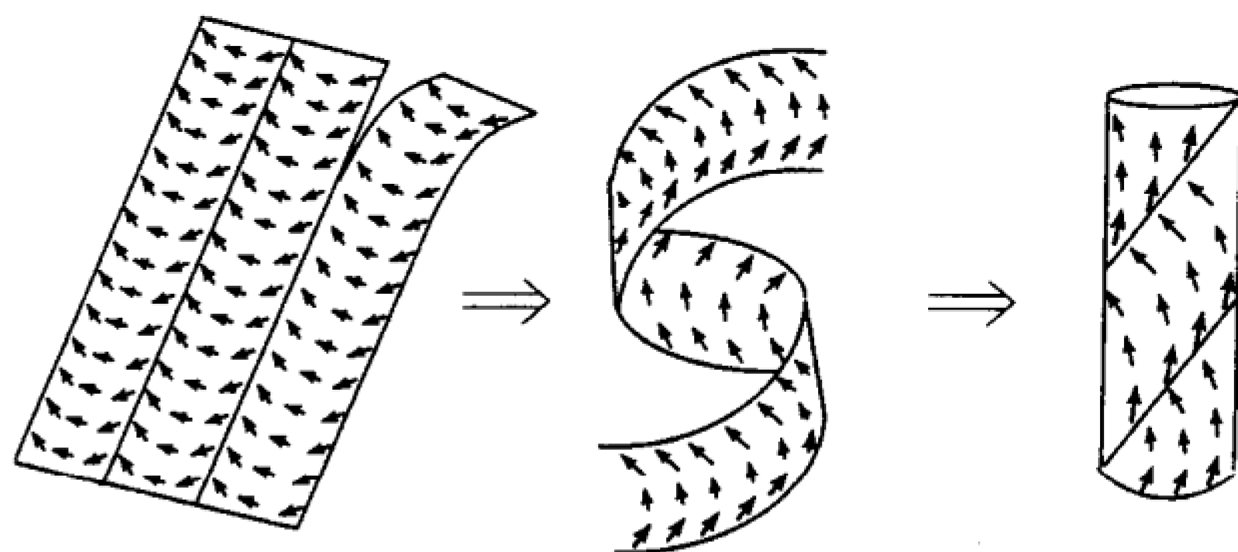


图 17.22　Seilinger 等人提出的平面双层膜经螺旋卷带到细管的演化图像

为对此一问题进行研究,Komura 和欧阳钟灿(1998)对 17.3.2 小节中的螺旋膜理论的假设作了修正[69]. 首先,他们放弃了强手征假定,即计算螺旋膜自由能密度时不再只取(17.2)式的第一项,而是取螺状液晶弹性自由能密度(17.2)式的全部项. 其次,他们放宽了 17.3.2 小节中对膜上手征分子取向固定的限制,允许分子取向随其在螺旋带上的位置不同而变化. 利用此一修正的倾斜手征膜理论,他们对两类不同螺旋角的螺旋结构形成的原因作出了比较合理的解释. 图 17.23 给出了他们得到的长螺距(大螺旋角)膜和短螺距(小螺旋角)膜的示意. 长螺距膜对应的情况是,分子堆积成螺旋带时,手征分子取向在膜上的投影在螺旋带两个边上平行排列. 短螺距膜对应的情况则是分子堆积时,手征分子在膜面的投影反平行地在螺旋带两个边上排列. 文献[69]的计算表明,长螺距膜的螺旋角 $\phi\approx52.1°$,与实验符合得相当好.

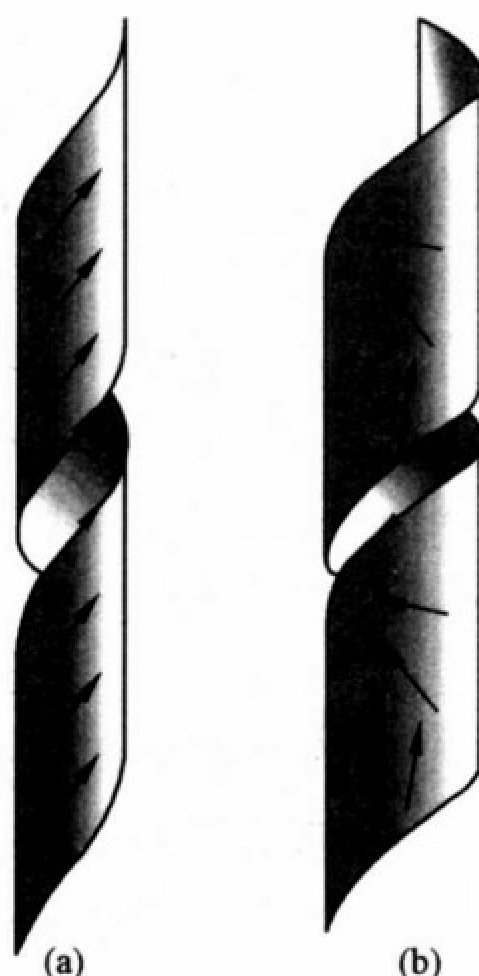


图 17.23 长螺距膜(a)与短螺距膜(b)

对于文献[66]发现的两种不同螺旋角的螺旋结构的研究,虽然已经有了以上几种理论解释,但哪一个理论是正确的,尚无最后结论. 对此一现象机理的深入探讨,仍然是螺旋膜研究的一个重要课题.

17.4 总结和讨论

本章介绍了描述生物膜形状的液晶模型理论. 应当说,液晶理论对解释生物膜的模型——类脂双层膜的形状取得了很大的成功,它不仅能定量地解释一些长久以来令人困惑的关于红细胞形状的实验事实,而且还可以预言和指导实验去发现新的膜泡形状. 尤其值得一提的是,这一理论给出的一些解释是精确和定量的. 无论是 Helfrich 基于丝状液晶的流体膜理论,还是后来发展的基于螺状相液晶的倾斜手征膜理论,都把实验现象的解释深入到严格的数学刻画的程度,使人们对于支配各种现象出现的机制有了较

为明确的理解.在我们看来,这一理论成功的原因有两个:从物理上说,是抓住了生物膜处于液晶态这一本质.或者换一句话说,本章一开头引用的李约瑟的第一段话中提及的"迄今最易被人忽视的分子图像",在这一理论中被注意到了.从数学上说,是抓住了膜泡横向尺度与膜厚之间有几个数量级的差别,恰当地使用了粗粒化描述——连续介质描述.这一理论的成功显示了物理学和数学在将生物学问题推向定量研究中的重要作用.至少它从一个侧面表明,物理学和数学在揭示生命奥秘的过程中绝非无用,反而是大有可为的.

郝柏林先生在最近发表的科普文章《物理学与生物学》[70]中,曾从方法论角度总结了生物膜形状的液晶模型理论成功的原因.他说:"从理论上说明各种生物膜的形状,是远非平庸的课题,血红细胞的形状是一个实例.人体中的血红细胞的形状,是一个上下两面都凹陷进去的旋转对称的圆饼.这种形状很不容易从理论上说明,因为任何借助表面张力和考虑膜内外压力差的理论都会导致向外膨胀的球形.历史上有过多种并不成功的尝试.然而,注意到磷脂膜本身既非液体,亦非固体,而更接近液态晶体(液晶),生物膜的液晶模型获得很大成功.它不仅给出了血红细胞形状的解析表达式,而且说明了许多其他类型的生物膜形状.生物膜的形状问题,是说明描述尺度和粗粒化方法的极好的实例.一提到生物膜,人们就会想到嵌在膜上或穿过膜的各种各样的蛋白质、孔洞和离子通道.然而研究膜的形状时,其实没有必要考虑这些细节,其原因在于它们是尺度相差甚远的两类对象.膜蛋白和蛋白质镶嵌而成的各种通道,是纳米尺度的对象.研究离子通道时,可以在无穷大的平面上模拟,曲率其实没有影响.膜泡通常是微米尺度的对象,研究膜泡时根本看不清嵌在膜上的纳米级对象,膜蛋白的种类或数量只是略为改变宏观描述中使用的一些物质参数.把几何尺度相差千倍的因素混淆在一起,不是提高描述精度,而是模糊研究重点,导致顾此失彼的后果.恰当的粗粒化描述可以得出精确结

论，这是一条重要的方法论原则. 生物膜的液晶模型，是连续介质理论的成功应用.”

软物质物理理论研究中常使用两种基本方法，即基于量纲分析的标度律和基于简化模型的解析方法. 使用前者，de Gennes 与 Edwards 在聚合物物理学研究方面取得前所未有的成功；使用后者，Helfrich 为先驱的液晶弹性理论在研究类脂双层和生物膜泡形状方面取得了大量与实验相符的结果. 我们希望通过本章提供的若干研究实例，能使读者对如何从貌似复杂的生物现象中抽象出简单模型有所体会.

当然我们也应注意到，如同任何物理理论都有其适用程度一样，本章所介绍的理论还仅仅是一个模型理论，它所能解释的现象也仅局限于类似于成熟了的人的红细胞这样的无核细胞的形状以及生物膜的模型——类脂双层膜的形状. 对于生物膜研究中更为本质和更为重要的膜上生物化学过程的解释，这一理论是无能为力的，需要提出新的理论. 这是生命科学发展对物理学提出的挑战之一. 正如彭桓武先生 1993 年在《对二十一世纪物理学发展的一点猜想》一文中所说[71]：“生物功能多种多样，生命表现有低等和高等之分. 要达到对生命的本质有所理解，需要物理科学和生物科学从根本上相结合. 物理学方面，特别像对生物大分子和细胞这样复杂体系的力学和统计处理，还需要很大发展.”

本章所述的膜的液晶弹性理论已总结在文献[72]中，需要了解本章中一些内容细节的读者可以参考这两本书. 至于本章完全没有提及的其他有关生物膜的重要物理问题，读者可参考由 Lipowsky 和 Sackmann 主编的《膜的结构和动力学》[73].

参考文献

[1] Neadham J. Biochemistry and Morphogenesis. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1942. 661

[2] Brown G H, Wolken J J. Liquid Crystals and Biological Structures. New York: Academic Press, 1979

[3] Singer S J, Nicolson G L. Science, 1972, 175: 720

[4] Chaikin P M, Lubensky T C. Principles of Condensed Matter Physics. New York: Cambridge Univ. Press, 1995. 58—68; 冯端,金国钧. 凝聚态物理学. 上卷. 北京: 高等教育出版社,2003. 96

[5] 纪极英. 生物液晶. 北京: 科学普及出版社,1987. 56

[6] 谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社. 1988. 第二章

[7] Jones R A L. Soft Condensed Matter. Oxford: Oxford Univ. Press, 2002. Chap. 9—10

[8] 郑国锠. 细胞生物学. 第二版. 北京: 高等教育出版社,1992. 82—86

[9] 张志鸿,刘文龙. 膜生物物理学. 北京: 高等教育出版社,1987. 256

[10] 欧阳钟灿,刘寄星. 从肥皂泡到液晶生物膜. 长沙: 湖南教育出版社,1994

[11] Ponder E. Hemolysis and Related Phenomena. New York: Grune & Stratton, 1948

[12] Murphy J R. J. Lab. Clin. Med., 1965, 65: 756

[13] Seeman P, Chen D, Iles G H. J. Cell Biol, 1973, 56: 519

[14] Fung Y C, Tong P. Biophys. J., 1968, 8: 175

[15] Canham P B. J. Theor. Biol., 1970, 26: 61

[16] Helfrich W, Deuling H J. J. Physique, 1975, 36-C1: 327

[17] Helfrich W, Z. Naturforsch C, 1973, 28: 693; Naturforsch A, 1978, 33: 305

[18] de Gennes P G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Oxford Univ. Press, 1974

[19] Schadt M, Helfrich W. Appl. Phys. Lett., 1971, 18: 127

[20] Deuling H J, Helfrich W. J. Physique, 1976, 37: 1335; Biophys. J., 1976, 16: 861

[21] Miao L, et al. Phys. Rev. A, 1991, 43: 6843

[22] Ou-Yang Z C, Helfrich W. Phys. Rev. Lett., 1987, 59: 2486; Phys. Rev. A, 1989, 39: 5280

[23] 例如 Bassis M. Living Blood Cells and Their Ultrastructure. Berlin: Springer-Verlag, 1973

[24] de Gennes P G. J. Colloid and Interface Sci., 2988, 125: 362

[25] Nitsche J C. Quar. Appl. Math. 1993, 51: 363

[26] Jenkins J. Math. J. Biophys. 1977, 4: 149

[27] Peterson M. J. Appl. Phys. 1985, 57: 1739

[28] Hu J G, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. E, 1993, 47: 461

[29] Zheng W M, Ou-Yang Z C. Commun. Theor. Phys., 1991, 15: 505; Zheng W M, Liu J X. Phys. Rev. E, 1993, 48: 2856; Zheng W M, Liu J X. Commun. Theor. Phys., 1994, 21: 369; Zheng W M, Liu J X, Hu J G. Chin. Phys. Lett., 1994, 11: 227; 郑伟谋,刘寄星. 见: 郝柏林,刘寄星主编. 理论物理与生命科学. 上海: 上海科学技术出版社, 1997. 223—235

[30] Naito H, Okuda M, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. E, 1993, 48: 2304

[31] 冯元桢. 生物力学. 北京: 科学出版社, 1983

[32] Liu Q H, Zhou H J, Ou-Yang Z C, Liu J X. Phys. Rev. E, 1999, 60: 3227

[33] Naito H, Okuda M, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 4345

[34] Ou-Yang Z C. Phys. Rev. A, 1990, 41: 4517

[35] Mutz M, Bensimon D. Phys. Rev. A, 1991, 43: 4525

[36] Rudolph A S, Ratna B R, Kahn B. Nature, 1991, 352: 52; Lin Z, et al. Langmuir, 1994, 10: 1008

[37] Seifert U. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 2404; Julicher F, Seifert U, Lipowsky R. J. Phys. Ⅱ (Paris), 1993, 3: 1681

[38] Fourcade B. J. Phys. Ⅱ (Paris), 1993, 2: 1705

[39] Fourcade B, Mutz M, Bensimon D. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 2551; Michalet X, Bensimon D. J. Phys. Ⅱ (Paris), 1995, 5: 263

[40] Ou-Yang Z C. Phys. Rev. E, 1993, 47: 747; Xie Y Z, Ou-Yang Z C. Acta Physica Sinica, 1993, 2: 881

[41] Julicher F, Seifert U, Lipowsky R. Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 452

[42] Seifert U, Berndl K, Lipowsky R. Phys. Rev. A, 1991, 44: 1182; Seifert U. Adv. in Phys. 1997, 46: 13; Lipowsky R. From membrane to membrane machine. In: Reguera D, et al. ed. Statistical Mechanics of Biocomplexity. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 1

[43] Brakke K. Exp. Math. 1992, 1: 141

[44] Yan J, Liu Q H, Liu J X, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. E, 1998, 58: 4730

[45] Zhou J J, Zhang Y, Zhou X, Ou-Yang Z C, Int. J. Mod. Phys. B, 2001, 15: 2977; Zhang Y, Zhou X, Zhou J J, Ou-Yang Z C. Int. J. Mod. Phys. B, 2002, 16: 511

[46] Saito A, Takaguchi K, Tanaka Y, Hotani H. Proc. Nat. Acad. USA, 1998, 95: 1026

[47] 周建军.闭合与开口膜泡的形状研究.北京：中国科学院理论物理研究所博士论文，2002
[48] Tu Z C, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. E, 2003, 68: 061915
[49] Derenyi I, Julicher F, Prost J. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 238101
[50] Seifert U. Lipowsky. Morphology of Vesicles. In: Lipowsky R, Sackmann E. ed. Handbook of biological Physics. vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 1995
[51] Nakashima N, et al. Chem. Lett., 1984, 1984: 1709; Yamada K, et al. Chem. Lett., 1984, 1984: 1713
[52] Yager P, Schoen P. Mol. Crystal. Liq. Cryst., 1984, 106: 371
[53] Yager P, Schoen P, Davies C, Price R, Singh A. Biophys. J., 1995, 48: 899
[54] Nakashima N, Asakuma S, Kunitake, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 509
[55] Schnur J M, et al. Thin Solid Films, 1987, 152: 181
[56] Furshop J-H, Schneider P, Boekema E J, Helfrich W. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110: 2861
[57] Servuss R M. Chem. Phys. Lipids, 1988, 46: 37
[58] Helfrich W. J. Chem. Phys., 1986, 85: 1085
[59] de Gennes P G. C. R. Acad. Sci. Ser. 2, 1987, 304: 259
[60] Helfrich W. J. Prost, Phys. Rev. A, 1988, 38: 3065
[61] Ou-Yang Z C, Liu J X. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 1679; Phys. Rev. A, 1991, 43: 6826
[62] Seilinger J V, Schnur J M. Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 4091
[63] Schnur J M, Ratna B R, Seilinger J V, Singh A, Lyothi G, Easwaran. Science, 1994, 264: 945
[64] Chappell J S, Yager P. Biophys. J. 1991, 60: 952
[65] Lubensky T C, Prost J. J. Phys. (France) II, 1992, 2: 371
[66] Konikoff F M, Chung D S, Donovan J M, Small D M, Carey M C. J. Clin. Invest., 1992, 90: 1155
[67] Chung D S, Benedek G, Konokoff F M, Donovan M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1993, 90: 11341
[68] Seilinger J V, MacKintosh F C, Schnur J M. Phys. Rev. E, 1996, 53: 3804
[69] Komura S, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 473
[70] 郝柏林.物理，2003，33：353
[71] 彭桓武.物理，1993，22：129

[72] Ou-Yang Z C, Liu J X, Xie Y Z. Geometric Methods in the Elastic Theory in Liquid Crystal Phases. Singapore: World Scientific, 1999; 谢毓章,刘寄星,欧阳钟灿. 生物膜泡曲面弹性理论. 上海: 上海科学技术出版社, 2003

[73] Lipowsky R, Sackmann E, ed. Handbook of Biological Physics. vol. 1. Structure and dynamics of membrane. Amsterdam: Elsevier, 1995

第 18 章　胶体的相互作用、结构和动力学[①]

胶体是软物质的主要类型之一，在本书的第一、二两篇的一些章节中(如第 2,4 章和第 13 章)已经对胶体的一些性质作过讨论. 本章作为单独的一章，拟从胶体物理总体的角度，对胶体中相互作用、胶体的平衡结构以及胶体动力学的研究内容作一个概括性的介绍. 为了使读者对胶体物理有整体性了解，所包含的内容不可避免会与前述章节的一些内容有所重叠. 此外，我们在叙述中力求浅显，不进入问题的技术细节，想要深入了解这些问题的读者，可以查阅本章末给出的有关参考文献. 本章共分为 6 节，分别介绍硬球模型、软球模型、熵力、带电胶体球相互作用、胶体的平衡结构以及胶体动力学概要内容. 在介绍时，我们力求能指出一些值得进一步研究的问题.

胶体系统是指微小颗粒散布在分散介质中而形成的系统，是软物质的一种. 颗粒的尺寸一般在几纳米到微米之间，形状可以是球形、柱状或其他形状. 颗粒比原子的尺度大很多，量子效应并不重要，但同时又足够小，在常温下可以表现出布朗运动，从而不会在引力的作用下很快沉淀. 胶体系统广泛存在于自然界，颗粒和分散介质都可以处于气态、液态或固态. 例如，雾就是水的颗粒在空气中而成的胶体系统；烟、尘则是固态颗粒散布在空气中而成的胶体系统；其他胶体系统如肥皂泡(气在液中)、牛奶(液在液中)、牙膏(固在液中)、面包、泡沫塑料(气在固中)、珍珠(液在固中)、玛瑙(固在固中)等.

---

① 本章由上海交通大学理论物理研究所马红孺、张海燕撰写. 本文曾得到国家自然科学基金和上海市科委的资助.

胶体的研究有非常悠久的历史,但通常认为 1861 年英国科学家 T. Graham 对很多物质的扩散速度等进行研究是胶体科学的开始. 胶体的概念就是由他引入的,同时他还命名了一系列胶体系统(如溶胶、凝胶等),这些名词已经成为胶体化学家的日常词汇. 20 世纪初叶电子显微镜的发明大大促进了胶体科学的发展,随着实验技术的不断进步,胶体科学的研究也不断深入. 胶体化学已经成为一门独立的学科.

由于胶体系统是一个多相系统,胶体粒子的形状多种多样,大小不一,且大小的分布也随体系而异,因而是极其复杂的系统. 从物理学的观点对胶体粒子的相互作用、结构等进行精确定量的理论研究极其困难. 加之 20 世纪以来,以量子论和相对论的发现为标志的现代物理学的研究吸引了理论物理学家的几乎全部注意力,因而对胶体物理的理论研究相对比较少,深度也不够. 相对说来,胶体化学则取得了很大的成就,胶体化学家也对胶体物理的理论研究作出了贡献. 在过去的 30 多年中,制备技术不断进步,已经可以制备出大小十分均匀的球形高分子胶体粒子. 对于这些制备胶体系统的实验和理论研究已大大深化了人们对于胶体的相互作用、结构、动力学行为的认识. 在适当的实验条件下,胶体粒子可以处于气态、液态和固态这些原子系统可以达到的状态,而且由于可以通过改变制备条件或对胶体粒子进行再加工等方式改变胶体粒子的性质,因此胶体系统可以表现出更为丰富的结构和对称性. Sood[1](1991)比较系统地总结了到当时为止胶体结构的研究进展;Pusey[2]从一个实验家的角度全面综述了胶体的制备、结构和动力学等方面的内容;Nägele[3]对胶体的结构和动力学的理论作了非常详细和深入的总结;Dhont[4]给出了胶体动力学的实验介绍及有关公式的非常详细的推导,是很好的入门教材. 这些综述文章和专著均包含了比较完整的参考文献.

18.1　硬球胶体和近硬球胶体

人们在物理上最感兴趣的是球形胶体粒子构成的胶体系统，这主要是由于其几何形状简单，易于制备，易于进行理论处理，同时也包含了足够多的物理信息.

最简单的胶体是由相同大小的硬球作为胶体粒子构成的胶体系统，胶体粒子之间除了不能互相进入之外没有别的相互作用(图18.1(a)). 即便对于这样的简单系统，它的配分函数也无法精确求得. 在过去近一个世纪的研究中，人们对于硬球系统的认识不断深化，利用积分方程理论(如 Percus-Yevick(简称 P-Y)方程、超网链(hyper-netted chain，简称 HNC)方程、平均球近似(mean spherical approximation，简称 MSA)等)以及分子动力学模拟等方法仔细研究了硬球系统的平衡结构、相变等一系列性质. 相同大小的硬球构成的硬球胶体是我们目前了解得比较清楚的胶体系统，该系统在不同密度下可以处于不同的状态. 我们用体积密度或体积分数 ϕ 表示胶体颗粒体积在体系总体积中所占的比例：在 $\phi\approx 0.49$ 以下为液态；在 $0.49<\phi<0.54$ 之间为固液共存状态；而在 $\phi\approx 0.54$ 以上为固态. 固态的结构目前认为是面心立方(face-centered cubic，简称 fcc)和玻璃态，但还没有完全确定. 由于硬球之间没有相互作用，因而硬球系统的相变完全由熵来决定. 一种简单的物理论证可以通过计算自由体积给出. 从完全处于密堆积的 fcc 结构出发，此时的体积密度为 $\phi_0=\sqrt{2}\pi/6=0.74048\cdots$. 设想把整个系统均匀放大而保持硬球的大小不变，则硬球不再互相接触，此时的体积密度为 ϕ，每个硬球可在一定范围内运动. 如果硬球的平均位置保持为 fcc 结构，可以近似求出硬球的自由体积为 $V(\phi_0-\phi)$，从而自由体积对熵的贡献为 $S_{FV}\sim k_B\ln[V(\phi_0-\phi)]$；如果硬球处于液态，则同样的计算得到 $S_{FV}\approx k_B\ln[V(\phi_R-\phi)]$(其中 $\phi_R=0.64\cdots$ 为无规密堆积的体积密度). 另外，固体结构下硬球的

相对取向大致确定，在熔化体积密度下，取向的涨落大致为 $0.1\times\pi/3$，而液态的相对取向涨落大致为 $\pi/3$，因此固态的取向熵为 $S_0\approx k_B\ln(0.1V^{1/3})$，而液态的取向熵为 $S_0\approx k_B\ln[(V(\phi_R-\phi))^{1/3}]$（这里 V 为单位硬球的体积），长度以热波长 $\lambda=h/\sqrt{2mk_BT}$ 为单位. 当 ϕ 很小时，取向熵占主导地位，为液态；当 ϕ 增加到固化体积密度时，固态和液态的熵可以比拟；而随着 ϕ 的继续增加固态的熵将超过液态的熵从而发生相变. 由于其他结构对应的自由体积较小，固态的可能结构应为 fcc 或六角密堆积(hexagonal close packing，简称 hcp)结构，这两种结构具有相同的体积占据分数，两者都可以由六角密排面堆积而成，fcc 对应于 ABC 的周期重复排列，而 hcp 则对应于 AB 的周期重复排列[5]. 理论上，A，B，C 三种密排面可以以任意次序排列（无需周期排列）都可以得到相同的体积占据分数，如 BABCACBC…等，称为随机六角密堆积(random hexagonal close packing，简称 rhcp).

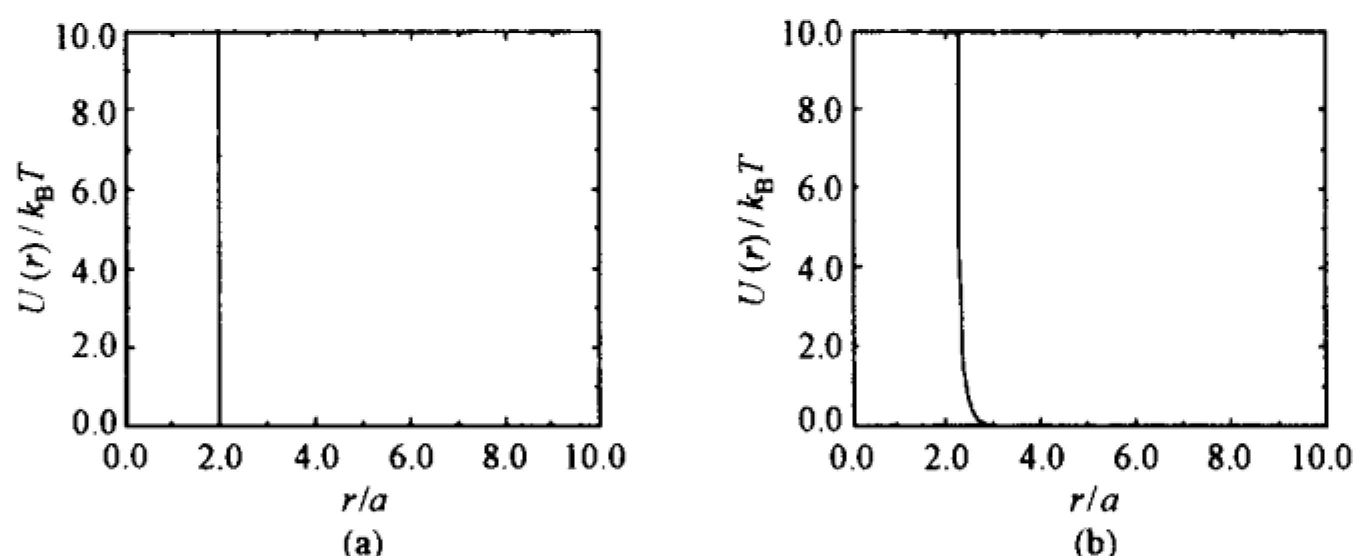


图 18.1　硬球相互作用势(a)和近硬球相互作用势(b)

对于硬球胶体，一个自然的问题是何种结构在热力学意义下更加稳定？计算表明，fcc 和 hcp 结构的熵差非常小，从而自由能之差非常小. 这种差别一般小于各种近似方法的误差，因此确定二者的熵差就成为一个挑战性的理论难题. 据笔者所知，目前还没有对 rhcp 熵的精确计算，但其数值应该和 fcc 的熵值非常接近. 实验上发现在熔化点附近，硬球系统通常形成 fcc 和 rhcp 结构的混合体. 然

而，最后 Chaikin[6]小组在哥伦比亚航天飞机上所作的微重力下的实验表明：在熔化点附近形成 rhcp 结构，而没有 fcc 的成分．因此，地球重力对 fcc 的形成具有重要作用，但 rhcp 是热力学平衡态还是非平衡生长的中间状态，仍然是一个没有回答的问题．在这个方向上的进一步理论研究包括设计更好的方法，更加精确地计算 fcc，hcp 和 rhcp 的自由能，从而对这一问题给出一个确定的回答．

在分子动力学或蒙特卡罗模拟中，能量、对关联函数等可以直接计算，但熵及自由能则不能直接求得，而需要从某个已知结果的状态沿一可逆过程的路径积分求得[7]．这意味着对这一路径的每一点都需要进行模拟，同时还要保持系统在该路径上没有相变．这些要求使得熵或自由能的计算非常困难，发展精确计算熵和自由能的模拟方法是一个具有重要意义的理论课题．

比硬球系统稍微复杂的是所谓的近硬球系统，其相互作用如图 18.1(b)所示．实际上，所有实验室制备的硬球或天然存在的硬球（如某些病毒）都是近硬球，而非硬球．由于不存在长程相互作用，因此其性质应该与硬球系统相似．

18.2　软球胶体及 DLVO 理论

与硬球胶体完全不同的另一类胶体是由带电胶球散布于电解溶液中而成．通常各种胶体颗粒的表面都带有电荷，因此这种胶体系统是实验上较容易制备、而且在自然界较多存在的胶体，具有重要的实用价值．带电颗粒的静电相互作用一般是长程相互作用，因而这种胶体小球被称为软球，典型的相互作用与图 13.6 所示的相互作用相似．带电胶球的相互作用是理论研究的出发点，这里我们先介绍 DLVO 理论，后面还将介绍一些最新进展．

考虑 N_c 个电荷为 q_c 的带电胶球处于电解液中，电解液的介电常量为 ε，液体中具有电荷为 q_+ 和 q_- 的离子，离子数分别为 N_+ 及 N_-．为了保证电中性，必有 $N_cq_c+N_+q_++N_-q_-=0$．胶体系统

中的电势满足泊松方程

$$\varepsilon \nabla^2 \psi(\boldsymbol{r}) = -4\pi\rho(\boldsymbol{r}). \tag{18.1}$$

电荷密度 $\rho(\boldsymbol{r})$由离子和胶球的分布给出：

$$\rho(\boldsymbol{r}) = q_c n_c(\boldsymbol{r}) + q_+ n_+(\boldsymbol{r}) + q_- n_-(\boldsymbol{r}), \tag{18.2}$$

式中 $n_c(\boldsymbol{r})$，$n_+(\boldsymbol{r})$和 $n_-(\boldsymbol{r})$分别为胶球、正离子和负离子的数密度分布，在平均场近似下由玻尔兹曼分布给出[8]：

$$n_i(\boldsymbol{r}) = n_{i0}\exp[q_i\psi(\boldsymbol{r})/k_B T], \quad i = c, +, -, \tag{18.3}$$

其中 n_{i0}由归一化条件 $N_i = \int d\boldsymbol{r} \cdot n_i(\boldsymbol{r})$确定. 方程(18.1)，(18.2)和(18.3)构成一组求解电势的方程组，在给定的边界条件下，可以用来求解电势 ψ 并而得到带电胶体小球的相互作用. 这组方程称为 PB 方程. PB 方程是高度非线性的，求解非常困难，一般只能用数值方法求解. 如果 $q_i\psi(\boldsymbol{r})/k_B T \ll 1$，则 PB 方程中的电荷密度可以线性化，得到

$$\rho(\boldsymbol{r}) = -(q_c^2 n_{c0} + q_+^2 n_{+0} + q_-^2 n_{-0})\psi(\boldsymbol{r})/k_B T. \tag{18.4}$$

由此可以得到电势满足的方程

$$\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}) = \kappa^2\psi(\boldsymbol{r}), \tag{18.5}$$

其中 $\kappa^2 = 4\pi(q_c^2 N_c + q_+^2 N_+ + q_-^2 N_-)/V\varepsilon k_B T$，$\kappa^{-1}$具有长度量纲，称为德拜长度. 这个方程叫做线性化泊松-玻尔兹曼方程(简称 LPB 方程)或德拜方程. 如果只有一个位于原点的胶球，胶球所带电荷 q_c 均匀分布在胶球表面上，在无穷远电势为零的边界条件下，LPB 方程的解可容易地求得为

$$\psi(r) = \frac{q_c}{\varepsilon}\frac{\exp(\kappa a_c)}{1+\kappa a_c}\frac{\exp(-kr)}{r}, \tag{18.6}$$

其中 a_c 为胶球的半径. 对于两个相距为 r 的相同胶球，其相互作用可求出为

$$U_R(r) = \frac{q_c^2}{\varepsilon}\left(\frac{\exp(\kappa a_c)}{1+\kappa a_c}\right)^2\frac{\exp(-kr)}{r}. \tag{18.7}$$

除了上述静电相互作用外，胶球之间还有一项基于伦敦-范德瓦尔

斯(London-van der Waals)相互作用的吸引作用[9],其表达式为

$$U_{\mathrm{A}}=-\frac{H}{6}\left[\frac{2a_{\mathrm{c}}^{2}}{r^{2}-4a_{\mathrm{c}}^{2}}+\frac{2a_{\mathrm{c}}^{2}}{r^{2}}+\ln\left(\frac{r^{2}-4a_{\mathrm{c}}^{2}}{r^{2}}\right)\right],\quad(18.8)$$

这里 H 是 Hamaker 常数,与胶球的极化率及溶液的介电性质有关,一般为 10^{-20} J 的数量级. 这一吸引作用在两个胶球接触时有一个非常大的极小值,因此一般中性胶球所构成的胶体是不稳定的,要发生聚沉,最终所有胶球黏结在一起. 胶球带电后,静电排斥相互作用给出一个很高的势垒,从而阻止胶球的聚沉,使胶体稳定. 胶球之间的总相互作用为排斥相互作用和吸引相互作用之和:

$$U(r)=U_{\mathrm{R}}(r)+U_{\mathrm{A}}(r).\quad(18.9)$$

这样一种相互作用和基于这一相互作用的胶体理论称为 DLVO 理论[10,11],在胶体理论研究中占有重要位置.

随着技术的进步,实验室已经可以制备出大小非常均匀的胶球,并可通过各种化学方法对胶球表面进行处理,得到符合各种理论要求的样品. 由于胶球尺寸比原子大很多,因此其各种弛豫时间都较慢,再加之其尺寸在光学波长范围,因此易于观察和测量;另外,胶体系统可以处于气态、液态和固态等各种原子系统所在的状态,在人工控制下产生具有各种性质的拓扑性缺陷,也可表现出比原子系统更为丰富的结构,因此是一个理想的凝聚态物理实验系统,可用来帮助实现和理解一系列的凝聚态理论预测和概念.

18.3　熵　　力

在热平衡条件下物质所处的状态由自由能 $\mathscr{F}=E-TS$ 的极小值决定(其中 E 为内能,T 为温度,S 为熵). 对于硬物质,内能起主要作用,物质的结构主要由内能取极小值决定,而热涨落可以作为内能极小态的扰动来处理,如固体中的声子等元激发就是在内能极小态(晶体)上的低激发态(或微扰). 对于软物质,则往往处于另一种情形,内能要么比 TS 小很多,要么与物质的构型无关或关

系很小.在这种情况下,平衡态的结构由熵的极大(从而自由能极小)来决定.同时,对熵的极大态的偏离将产生力,这种力的效果与势能梯度所产生的力的效果完全一样.事实上,这种力在日常生活中并不少见,只是长期以来研究者忽视了对其的研究.一个直观的例子是,当我们拉伸高聚物(如橡胶)时,其链状分子将有被拉直的趋向,从而减小其熵而产生力.

不同大小的胶球构成的胶体系统提供了令人注目的熵力的实例.为简单起见,考虑两种直径相差很大(例如10倍)的胶球散布于分散体系构成的胶体.在两种胶球的体积分数几乎相同的条件下,小球的数量远多于大球的数量,因此小球对熵的贡献起主要作用.作为一种很好的近似,大球的位形将调节到使得小球的熵最大.如图18.2所示,当两个大球远离时,对小球的排除体积要比两个大球接触时大,因此两个大球之间有一个由于小球的熵而产生的引力,这个力在物理上称为排空力.同时,由图上也可看出,当大球靠近容器壁时,对小球的排除体积较小,因此小球存在时,大球有靠近器壁和结团的倾向.

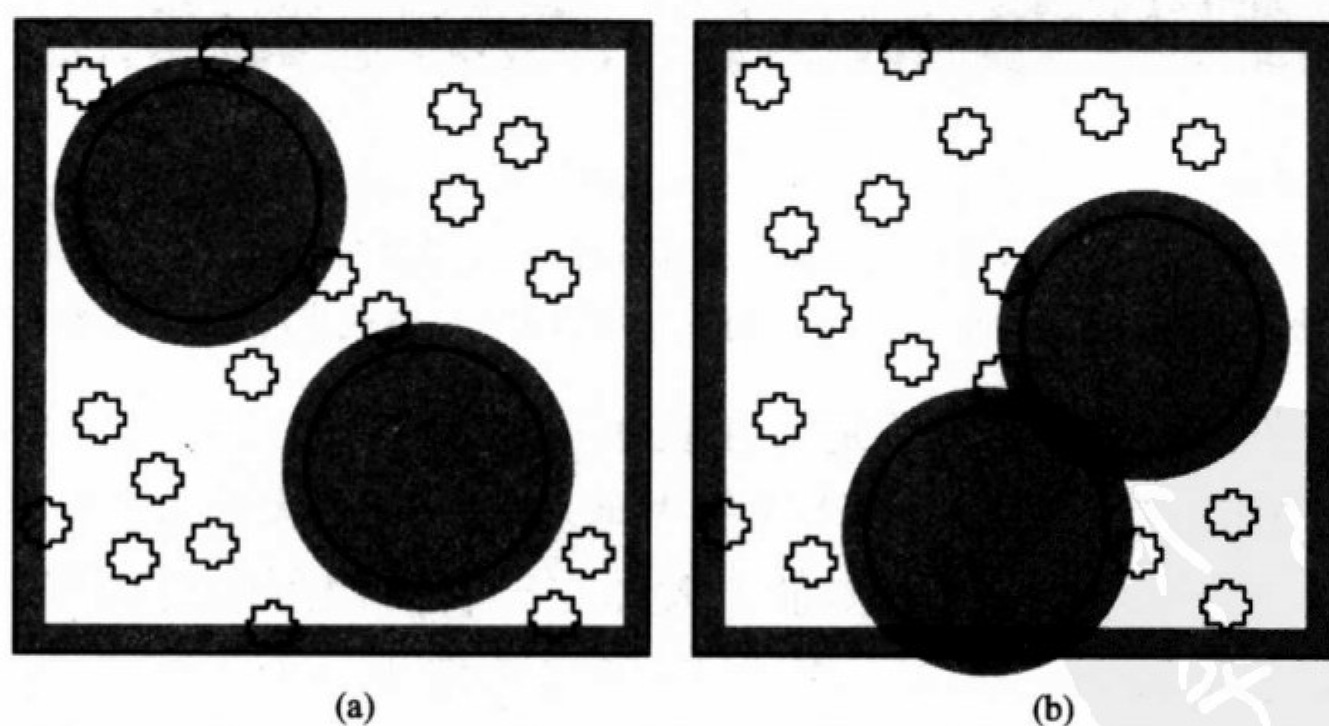


图18.2　排空力的图像

图中大球和器壁的阴影区域为小球球心不可到达的区域,当阴影区域重合时,小球的自由体积增加,增加量为重合区域,从而熵增加.

上面基于大球间二体吸引相互作用的讨论自然导致如下结论：当体积分数增加时，大球和小球将产生相分离. 实际上看到的现象要复杂得多，在适当条件下，可以观察到大球和小球的“合金”晶体结构，这种结构通常具有很大的元胞[12,13]. 这些实验结果可在熵的基础上给予解释：如果大球形成密排结构，则小球无法进入大球的间隙；如果大球的间距拉开一点，使得小球可以进入大球的间隙，则小球的自由体积将增大，从而增大系统的熵.

熵力有一些直接的观察结果，图 18.3 的两张照片清楚表明熵力的作用，在 18.3(a)中，直径为 825 nm 的聚苯乙烯球悬浮于水中，从容器表面只能看到很少的球，大球分布于水中；在图 18.3(b)中，当加入直径为 69 nm 的小球后，大球由于小球的熵的作用而被推向器壁，并且聚集成团，形成晶体结构.

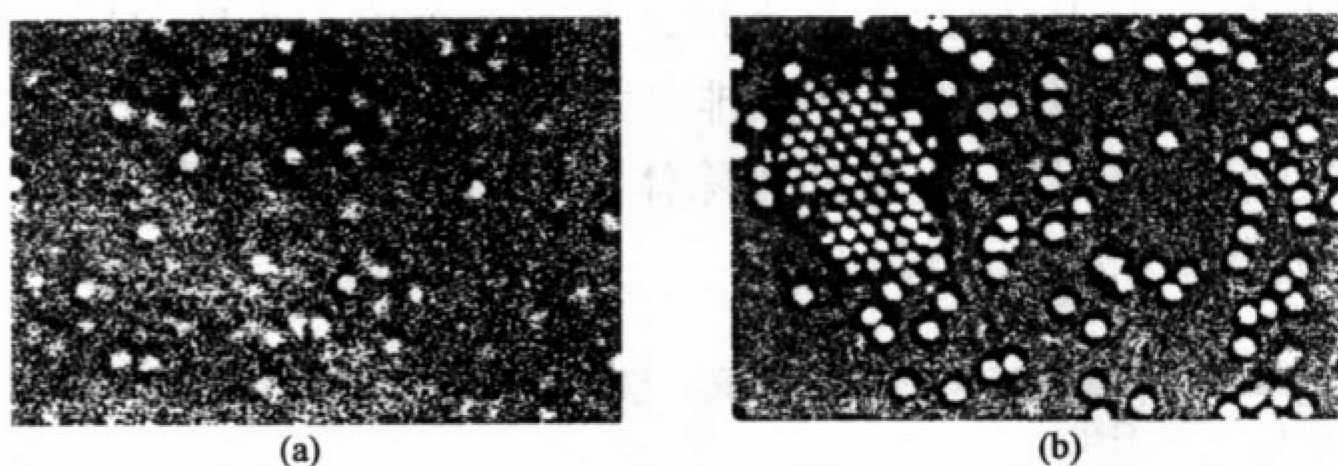


图 18.3　(a) 直径为 825 nm 的聚苯乙烯胶球以 2%的体积分数置入水中，在容器表面得到的照片，其中胶球散布在容器内，只有很少在器壁；(b) 以体积分数 16%加入直径为 69 nm 的小球，则大球由于熵力被推向器壁并聚集成晶格结构[14].

另一个有趣的例子是当在胶体中加入小球时，大球将被推离台阶边缘，这是由于位于边缘的大球对小球有更大的排除体积(见图 18.4). Dismore[15]等测量了大球在一台阶附近的自由能，在小球直径为 83 nm、体积分数为 30%的条件下，得到大球(直径为 460 nm)所受的力为 0.04 pN①.

① 1 pN = 10^{-12} N.

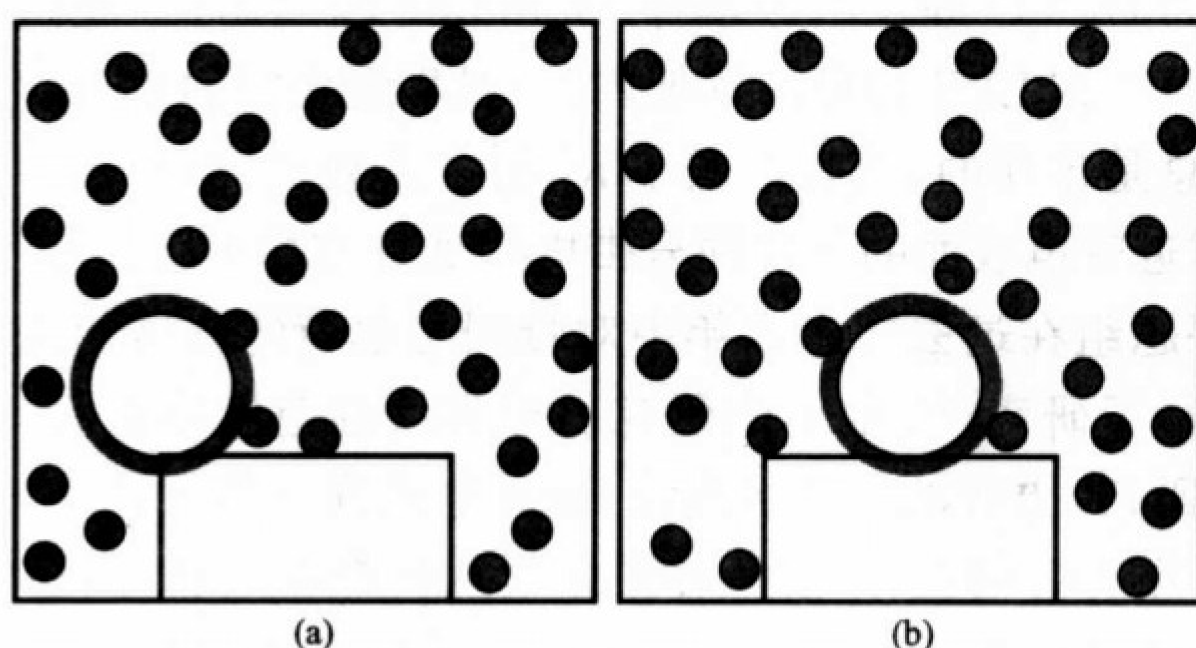


图 18.4 当大球位于台阶边缘时(a),小球的熵比大球位于台阶之上时(b)小,因此大球被推离台阶边缘.

熵力的物理图像是清楚的,但定量理论研究则相当困难,目前大部分工作是分子动力学模拟.由于熵的计算和自由能的计算在模拟计算中非常困难(相比之下,内能的计算要容易得多),因此目前定量的结果并不多.构造计算熵的模拟方法并对熵力及其后果进行定量计算是一个很有意义的研究课题.

18.4 带电胶球的相互作用——若干新进展

带电胶球在电解液中的相互作用问题一直是胶体物理和胶体化学研究的重要课题,这一节我们将介绍这方面的一些最新进展.美国芝加哥大学物理系 D. G. Grier 教授的小组对带电胶球的相互作用进行了一系列系统的实验研究.他们利用一些十分巧妙的实验方法和数据分析方法,对于各种不同条件下一对胶球的相互作用进行了较直接的测量.其主要结论是:当两个胶球被限制在两块玻璃板之间时,随着玻璃板的不断靠近,带有同号电荷的胶球之间会出现长程静电吸引相互作用[16,17].较早时,利用摄像显微技术,Kepler 等[18]也测量到处于约束条件下胶球的静电吸引相互作用.图 18.5 是 Grier 组的典型结果.这些实验结果无法用前面

介绍过的 DLVO 理论给予解释. Goulding 和 Hansen 在两篇文章中证明[19,20]在 LPB 方程的框架内，一对靠近表面的胶球之间的相互作用总是排斥的，而且按照 $1/R^3$ 的方式衰减；当加入非线性修正时，靠近带电表面的一对同号带电胶球具有静电吸引相互作用. Ise 的课题组在过去二十多年中对带同号电荷的胶球的吸引相互作用进行了研究[21]. 他们的研究仍然在线性范围内进行，主要是改进得到 PB 方程的平均场理论，而且也受到一些批评[22]. 目前倾向于认为吸引相互作用的来源必须从完整的 PB 方程中去找. Bowen 和 Sharif 用有限元方法求解了在一个圆柱内沿圆柱轴线放置的两个胶球的 PB 方程[23]，得到了两个胶球的相互作用. 他们发现完整的 PB 方程可以得到静电吸引作用. Fraden 的小组也求解了约束在两块平板之间的一对带同号电荷柱的 PB 方程，计算了柱之间的静电相互作用，并发现当两个平板靠近时，柱之间的排斥相互作用减小[24].

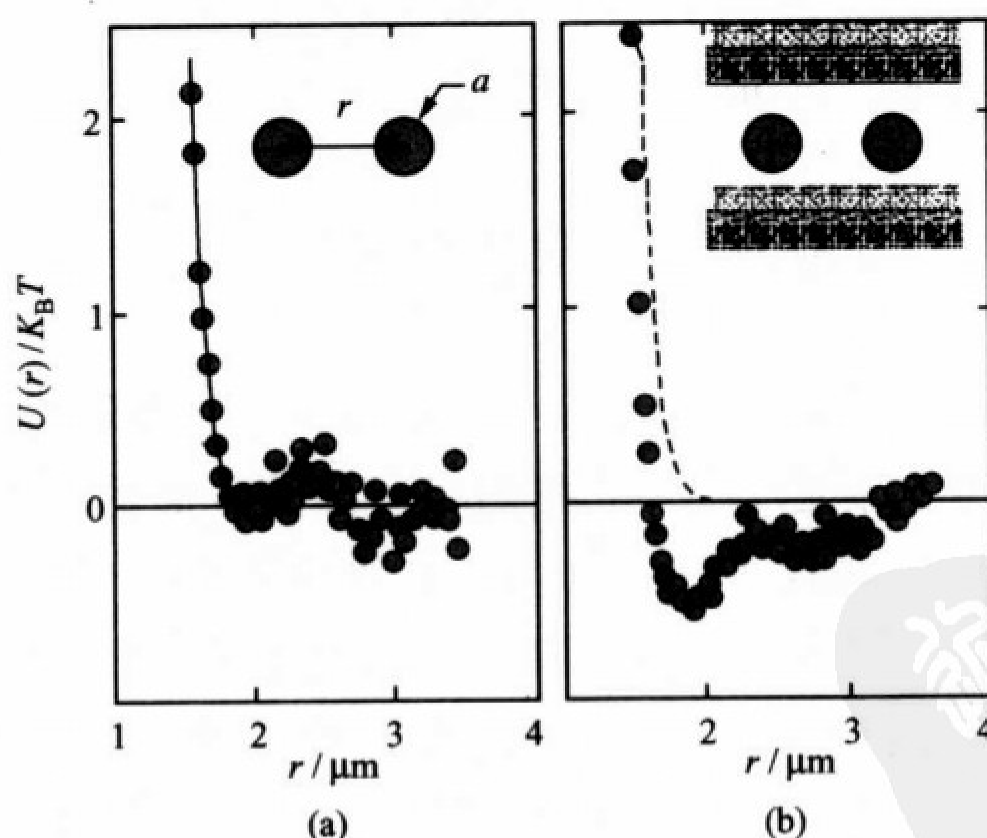


图 18.5　Grier 等测得的一对胶球的相互作用

图中给出了测量时胶球与器壁的相对关系.

从现有的实验和计算结果我们大致可以得到如下结论：(1) 胶球的吸引相互作用无法从 LPB 方程中得到；(2) 只有当胶球靠

近表面时,才会出现吸引相互作用;(3) 吸引相互作用与胶体中离子的浓度关系密切.如何给出一幅吸引相互作用来源的物理图像,还是一个完全没有解决的问题,上述三个因素如何导致吸引相互作用目前也很不清楚.有鉴于此,还需要大量的理论和实验工作去分析、理解这一现象①.

对同号电荷胶球吸引相互作用的理解将对一系列胶体及生物体的现象提供帮助.一些非常有意义的问题包括:何种几何配置具有吸引相互作用?非线性是如何起作用的?如何消除或产生这一吸引相互作用?吸引相互作用如何影响生物大分子(如蛋白质、DNA 等)的结构和性质?回答这些问题将构成一系列有趣而且有重要应用价值的研究课题.

18.5 胶体的平衡结构[3]

胶体的结构通常由散射方法来研究,常用的有光散射、中子散射等.通常研究的胶体粒子的大小为 50～500 nm,因此光散射是最常用的方法.在散射实验中,入射光可表示为

$$E_i(\boldsymbol{r}) = E_0\boldsymbol{n}_i e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{18.10}$$

式中 $\boldsymbol{n}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_i$ 为入射光的偏振方向和波矢量.出射光强度为

$$I(k) = \left\langle \left| \sum E_s(\boldsymbol{k}_s) \right|^2 \right\rangle, \tag{18.11}$$

这里 $k = |\boldsymbol{k}_s - \boldsymbol{k}_i| = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$,$\boldsymbol{k}_s$ 为与入射方向成 θ 角度方

---

① 在尘埃等离子体研究中也发现带同号电荷的尘埃颗粒之间具有相互吸引力的现象.中国科学院物理研究所王龙曾使用带电尘埃颗粒的"衣着粒子"模型,即在计算两颗粒作用时,计入尘埃颗粒周围德拜球的相互作用的影响,得出这两个带同号电荷的颗粒间的相互作用势为

$$\phi(r) = \frac{q_1 q_2}{r} e^{-r/\lambda_D}\left(1 - \frac{r}{2\lambda_D}\right).$$

这个修正德拜势在 $(1+\sqrt{3})\lambda_D$ 处有势能最低点,形成势阱.显然,当 $r > (1+\sqrt{3})\lambda_D$ 时,颗粒间有吸引力.他对带同号电荷颗粒间吸引提出了一种可能的解释(Wang L. Comments on Modern Physics, Part C, 1999, 1: 117).——编者注

向散射场的波矢量，λ 为介质内光的波长. 式中的求和对介质中所有胶体颗粒及颗粒内的体积元进行；$\langle\cdots\rangle$代表系综平均，实际上代表对散射体的很多位形的平均，这一平均要求系统是各态历经的. 目前理论上和实验上都十分感兴趣的研究领域是光在介质中经过多次散射后的出射. 与此相对应，发展了扩散波谱学方法. 利用这一方法，可以获得胶粒微小运动（位移远小于散射光的波长）的信息. 如果光在胶体颗粒上的散射足够弱，则多次散射效应可以略去. 进一步假定散射体内光的相位与散射体不存在时相同，称为瑞利-德拜近似. 这一假定成立的条件是

$$\frac{2\pi a}{\lambda}\left|\frac{n_p}{n_s}-1\right| \ll 1, \tag{18.12}$$

式中 a 为颗粒尺度，n_p 是粒子的折射系数，n_s 是溶液的折射系数. 这要求胶粒的尺寸要小，同时颗粒与溶剂的折射率要大体相同. 这样，米氏(Mie)散射效应可以略去. 在上述近似下，准确到一个比例因子，散射光的强度可以写为

$$I(k) = Nf^2(k)S(k), \tag{18.13}$$

其中 N 为散射体内的胶粒的数目，$f(k)$是胶粒的散射结构因子：$f(k)=f(0)B(k)$，其中

$$B(k) = 3\,\frac{\mathrm{j}_1(ka/2)}{ka/2},$$

这里 $\mathrm{j}_1(x)=(\sin x - x\cos x)/x^2$ 为一阶球贝塞尔(Bessel)函数. 胶粒间的相关给出静态结构因子 $S(k)$，定义为

$$S(k) = \frac{1}{N}\sum_{i,j=1}^{N}\langle\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)]\rangle, \tag{18.14}$$

这里 $\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j$ 分别是第 i,j 个胶粒中心的位置. 这一函数实际上是波矢量为 $\boldsymbol{k}$ 的密度分量 $\rho(k)=1\Big/\sqrt{N}\sum_{i=1}^{N}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i)$的关联函数，包含了胶粒相互作用导致的微结构的信息. $S(k)$与对关联函数 $g(r)$通过下式联系：

$$S(k)=1+n\int d^3r\cdot e^{ik\cdot r}(g(r)-1), \qquad (18.15)$$

$n=N/V$ 为胶粒的数密度.

结构因子的计算方法通常有数值模拟方法(包括蒙特卡罗方法、分子动力学方法和布朗动力学方法)、积分方程方法、密度泛函方法等.

本节以带电胶球的胶体系统为例,介绍积分方程方法[25]. 带电胶球的相互作用由 DLVO 势给出,由于排斥作用给出一个很高的势垒,而范德瓦尔斯吸引作用的力程比静电作用短很多,所以它在我们研究的问题中其实不起作用. 因此我们考虑相互作用势

$$u(r)=\begin{cases}\infty, & r<\sigma,\\ A\dfrac{\exp(-kr)}{r}, & r>\sigma.\end{cases} \qquad (18.16)$$

为了计算结构因子,我们引入几个重要的物理量:第一个是总相关函数 $h(r)=g(r)-1$,代表了对关联函数对理想气体的偏离. Ornstein-Zernike(简称 OZ)方程给出了总相关函数与直接相关函数 $c(r)$的关系:

$$h(r)=c(r)+n\int d^3r\cdot c(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)h(\boldsymbol{r}'). \qquad (18.17)$$

OZ 方程再加上一个联系 $c(r)$,$h(r)$及相互作用势的闭合方程,就可以求得总相关函数并进而求得结构因子 $S(k)$. 卷积形式的 OZ 方程可在傅里叶空间写成比较简单的形式:

$$\tilde{h}(k)=\tilde{c}(k)+n\tilde{c}(k)\tilde{h}(k), \qquad (18.18)$$

解出 $\tilde{h}(k)$,并利用 $S(k)$与 $\tilde{h}(k)$的关系,得

$$S(k)=\frac{1}{1-n\tilde{c}(k)}. \qquad (18.19)$$

$S(k)$的长波极限 $S(0)$与等温压缩率 χ_T 相联系:$S(0)=nk_BT\chi_T$,所以 $\chi_T=nk_BT(1-n\tilde{c}(0))$. 另外,胶体的渗透压 P 可通过对相关函数表示为

$$\frac{\beta P}{n}=1-\frac{2}{3}\pi\beta n\int_0^\infty dr\cdot r^2g(r)\frac{dv(r)}{dr}, \qquad (18.20)$$

从而等温压缩率为 $\chi_T^{-1}=\partial(\beta P)\partial n$.

常用的闭合方程有 HNC 方程、PY 方程，Rogers-Young(简称 RY)方程等[25]. HNC 方程的形式为

$$c(r) = -\beta v(r) + h(r) - \ln(1 + h(r)), \qquad (18.21)$$

PY 方程是

$$c(r) = g(r)(1 - e^{\beta v(r)}). \qquad (18.22)$$

HNC 方程通常对于长程相互作用能给出好的结果，而 PY 方程则对短程相互作用(特别是硬球相互作用)能给出非常好的描述. 对于硬球相互作用，PY 方程可解析求解：当 $x=r/\sigma>1$ 时，$c(x)=0$；而当 $x<1$ 时，其结果为

$$c(x) = -\lambda_1 - 6\phi\lambda_2 x - \frac{1}{2}\phi\lambda_1 x^3, \qquad (18.23)$$

这里 $\lambda_1=(1+2\phi)^2/(1-\phi)^4$，$\lambda_2=-(1+\phi/2)^2/(1-\phi)^4$，$\phi=\pi\sigma^3 n/6$ 为体积密度. 由 Rogers 和 Young 建议的一种介于 HNC 与 PY 方程之间的闭合关系称为 RY 方程，它可给出与蒙特卡罗方法最接近的结果. 这一方程为

$$h(r) = e^{-\beta v(r)}\left[1 + \frac{e^{f(r)(h(r)-c(r))} - 1}{f(r)}\right] - 1, \qquad (18.24)$$

其中，$f(r)=1-e^{-\lambda r}$，λ 为一可调参数，通常通过两种方法计算的等温压缩率相等来确定. 显然，当 $\lambda=0$ 时，这一方程回到 PY 方程；而当 $\lambda\to\infty$ 时，成为 HNC 方程.

积分方程方法中的方程通常需要数值求解，目前已经发展了一些很好的算法，一般在一台常用的微机上求解只要几分钟时间. 上述积分方程均对单分量的胶球情形给出，可以直接推广到多分量情形.

数值模拟方法在胶体结构的研究中具有重要应用，其基本方法与在简单液体中没有差别[7]，这里不作讨论. 密度泛函方法近年来发展很快，限于篇幅，这里不单独介绍，建议读者阅读有关文献.[26]

18.6 胶体动力学概要[3,4]

研究胶体的动力学性质需要考虑不同的时间尺度.我们的研究对象是相互作用的胶粒系统,通常溶剂分子的弛豫时间为 10^{-13}～10^{-12} s 的数量级,对胶粒的作用可以用连续介质来代替.这样,每一个胶粒都受到三种力的作用:第一种是溶剂的摩擦阻力,第二种是其他胶粒的作用,第三是流体动力学作用.在较长的时间尺度上,作为一种连续介质,溶剂具有纵向和横向激发:其纵向激发对应于声波,时间尺度为声波传播胶粒线度的距离所需时间 $\tau_s=a/v_s$(其中 a 为胶粒的线度,v_s 为声速).对于 10～100 nm 的粒子,τ_s 为 10^{-12}～10^{-11} s.横向运动由涡度的扩散方程描述,对应的时间尺度为 $\tau_\eta=\rho_s a^2/\eta$,其数量级为 10^{-9}～10^{-8} s.在比 τ_η 长很多的时间尺度上,溶剂对布朗粒子运动的影响表现为摩擦阻力和流体力学作用,由 $\boldsymbol{v}_i=(k_BT)^{-1}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r}^N)\boldsymbol{F}_j$ 表示(式中 $\boldsymbol{v}_i$ 为第 i 个粒子的速度,$\boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r}^N)$ 为扩散张量,$\boldsymbol{F}_j$ 为作用于第 j 个粒子的力).另外,布朗粒子的运动满足朗之万(Langevin)方程,其弛豫时间为 $\tau_\beta=m/\xi_0=2\rho_p/9\rho_s\tau_\eta$,当胶粒的质量密度 ρ_p 与溶剂的质量密度 ρ_s 差不多时,τ_β 与 τ_η 数量级大体相同.因此,在 $t\gg\tau_\beta$ 的条件下,胶粒的运动可以由其分布函数 $p(\boldsymbol{r}^N,t)$ 描述,$p(\boldsymbol{r}^N,t)$ 满足 Smoluchowski 方程[27]

$$\frac{\partial p(\boldsymbol{r}^N,t)}{\partial t}=\sum_{i,j=1}^{N}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r}^N)\left[\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_j}+\frac{1}{k_BT}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_j}\right]p(\boldsymbol{r}^N,t),$$

式中 U 是胶粒的相互作用势.另一个重要的时间尺度是胶粒扩散其自身大小的距离所需的时间 τ_i,通常有 $\tau_\beta\ll\tau_i$.

胶体的动力学行为由动力学结构因子 $S(k,t)$来描述,定义为

$$S(k,t)=\frac{1}{N}\sum_{i,j=1}^{N}\langle\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i(0)-\boldsymbol{r}_j(t))]\rangle,\quad(18.25)$$

$S(k,t)$给出了两个不同时刻(t 时刻和 0 时刻)系统密度的 k 分量之间的关联. 在流体力学(长波极限,$k\to 0$)近似下,$S(k,t)$容易求出. 注意到

$$S(\boldsymbol{k},t) = \langle \rho(\boldsymbol{k},t)\rho(-\boldsymbol{k},0)\rangle / N, \tag{18.26}$$

式中 $\rho(\boldsymbol{k},t)$为密度涨落 $\delta\rho(\boldsymbol{r},t)=\rho(\boldsymbol{r},t)-n$ 的傅里叶变换,$\rho(\boldsymbol{r},t)$满足连续性方程

$$\frac{\partial\rho(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{k},t) = 0. \tag{18.27}$$

在长波极限下,流密度与密度梯度之间由 fick 定律相联系

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = -D_c\nabla\rho(\boldsymbol{r},t), \tag{18.28}$$

由此得到

$$\rho(\boldsymbol{k},t) = \rho(\boldsymbol{k},0)\exp[-D_c k^2 t], \tag{18.29}$$

这里 D_c 是集体扩散系数. 利用这一结果可得到动力学结构因子

$$S(k,t) = S(k)\exp[-D_c k^2 t], \tag{18.30}$$

其中 $S(k)=S(k,t=0)$为静态结构因子.

与动力学结构因子相联系的另一个重要的量是胶体粒子的自相关函数

$$G(k,t) = \langle \exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1(t)-\boldsymbol{r}_1(0))]\rangle, \tag{18.31}$$

这里 $\boldsymbol{r}_1$ 是一个代表性胶粒的位置. $G(k,t)$与系统的单粒子性质紧密联系,如平均位移平方 $W(t)=\langle(\boldsymbol{r}_1(t)-\boldsymbol{r}_1(0))^2\rangle/6$、速度自相关函数 $V(t)=\langle\boldsymbol{v}_1(t)\cdot\boldsymbol{v}_1(0)\rangle/3$ 等.

实验发现,$\ln(S(k,t)/S(k))$与 k^2t 之间的关系并不是一条直线,因此,长波极限下的结果一般并不成立. 我们先讨论短时($\tau_\beta\ll t\ll\tau_i$)情形. 动力学结构因子的初始斜率可用来定义有效扩散系数

$$k^2D_{\mathrm{eff}}(k) = -\left.\frac{\partial\ln S(k,t)}{\partial t}\right|_{t=0}, \tag{18.32}$$

这里 $t=0$ 是指 $\tau_\beta\ll t\ll\tau_i$. 利用 Smoluchwski 方程,有效扩散系数可以表示为

$$k^2D_{\mathrm{eff}}(k) = \frac{1}{NS(k)}\sum_{i,j}\langle\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}_{ij}\cdot\boldsymbol{k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)}\rangle. \tag{18.33}$$

把上式写为

$$D_{\text{eff}}(k) = D_0 \frac{H(k)}{S(k)}, \tag{18.34}$$

其中 $D_0 = k_B T/(6\pi\eta a)$ 为低密度极限下的扩散系数，$S(k)$ 为静态结构因子，

$$H(k) = \frac{1}{ND_0} \sum_{i,j} \langle \hat{\boldsymbol{k}} \cdot \boldsymbol{D}_{ij} \cdot \hat{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \rangle \tag{18.35}$$

为流体力学函数，它反映了流体力学相互作用的影响.

对于带电粒子胶体系统，由于库仑相互作用，粒子在体积密度为 $\phi = 10^{-3}$ 时已经处于高度相关的结构；同时，由于粒子之间相距较远，流体力学作用可以忽略，此时，$\boldsymbol{D}_{ij} = D_0 \boldsymbol{I}$，$H(k) = 1$，$D_{\text{eff}}(k) = D_0/S(k)$. 当 $k \ll k_m$（k_m 为静态结构因子 $S(k)$ 取极大时的 k 值）时，D_{eff} 成为集体扩散系数 $D_c = D_0/S(0)$. 对于目前所考虑的带电粒子系统，$S(0) \ll 1$，从而 $D_c \gg D_0$. 当 k 从长波限增大时，$S(k)$ 随之增加，而 $D_{\text{eff}} = D_0/S(k)$ 减小.

为了确定流体力学函数，我们需要扩散矩阵的形式. 这一矩阵可以从流体力学出发用不同方法得到，常用的方法是所谓反射方法[4]，在二体近似下，可以得到

$$\boldsymbol{D}_{ij} = \delta_{ij} \Big[D_0 \boldsymbol{I} + \sum_{l=1}^{N}{}' \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_l) \Big] + (1 - \delta_{ij}) \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j), \tag{18.36}$$

求和号上一撇代表求和中不包括 $l = i$ 的项，式中 $\boldsymbol{A}$ 为自作用项，$\boldsymbol{B}$ 为二体作用项. $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 可以表示为 (a/r) 的幂级数[4]. $\boldsymbol{A}$ 的最低阶项为 $(a/r)^4$，而最低阶的 $\boldsymbol{B}$ 则由 Ossen 张量给出，即

$$\boldsymbol{B}_{12}(\boldsymbol{r}) = D_0 \frac{3a}{4r} (\boldsymbol{I} + \hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{r}}), \tag{18.37}$$

流体力学函数可以表示为

$$\begin{aligned} D_0 H(k) = & D_0 + \rho \int g(r) \hat{\boldsymbol{k}} \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{k}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ & + \rho \int \hat{\boldsymbol{k}} \cdot \boldsymbol{B}_{12}(\boldsymbol{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{k}} g(r) \cos(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \end{aligned} \tag{18.38}$$

长时间动力学问题要复杂得多，在 $t \approx \tau_i$ 时，动力学结构因子的衰减要比指数慢，并在 $t \gg \tau_i$ 时以一个较小的扩散系数衰减. 当 $t \to \infty$，如果 $S(k,t)$ 趋于一个有限的极限，则表明系统处于玻璃态.

理论上计算长时间动力学结构因子是非常困难的，目前采用的方法是先由 Smoluchowski 方程建立动力学结构因子的时间演化方程，然后利用投影算符技术分别处理快变量和慢变量，并建立记忆方程，最后用模耦合技术求解记忆方程.

参考文献

[1] Sood A K. In: Ehrenreich H, Turnbull D. ed. Solid State Physics. vol. 45. New York: Academic Press, 1991

[2] Pusey P N. In: Hansen J P, Levesque D, Zinn-Justin J. ed. *Liquids, Freezing and Glass Transition*. Part Ⅰ. Amsterdam: North-Holland, 1991. 763—942

[3] Nägele G. Physics Reports, 1996, 272: 215

[4] Dhont J K G. An Introduction to Dynamics of Colloids. Amsterdam: North-Holland, 1996

[5] 黄昆，韩汝琦，固体物理学. 北京: 高等教育出版社，1988. 第一章

[6] Zhu J, Li M, Rogers R, Meyer W. Ottewill R H. STS-73 Space Shuttle Crew; Russel W B, Chaikin P M. Nature, 1997, 387: 883

[7] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids, Oxford: Clarendon Press, 1989

[8] Chaikin P M, Lubensky T C. Principles of Condensed Matter Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 204

[9] Hamaker H C. Physica, 1937, 4: 1058

[10] Verwey E J W, Overbeck J Th G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Amstaerdam: Elsevier, 1948

[11] Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 1941, 11: 802

[12] Bartlett P, Ottewill R H, Pusey P N. Phys. Rev. Lett, 1992, 68: 3801; Sanders J V. Philos. Mag, 1980, A42: 705

[13] Eldridge M D, Madden P A, Frenkel D. Molec. Phys, 1993, 79: 105; Xu H, Baus M, J. Phys. Condensed Matter, 1993, 4: L663

[14] Dinsmore A D, Yodh A G, Pine D J. Phys. Rev. E, 1995, 52: 4045

[15] Dinsmore A D, Yodh A G, Pine D J. Nature, 1996, 383: 239
[16] Crocker J C, Grier D G. Phys. Rev. Lett, 1996, 77: 1897
[17] Larsen A E, Grier D G. Nature, 1997, 385: 230
[18] Kepler G M, Fraden S. Phys. Rev. Lett, 1994, 73: 356
[19] Goulding D G, Hansen J P. Mol. Phys, 1998, 95: 649
[20] Goulding D G, Hansen J P. Europhys. Lett, 1999, 46: 407
[21] Yoshiyama T, Sogami I, Ise N. Phys. Rev. Lett. 1984, 53: 2153; Sogami I, Ise H. Phys. Lett. 1983, A96: 199; Yoshida H. Ise N, Hashimoto T. J. Chem. Phys., 1995, 103: 10146
[22] Theodoor J, Overbeek G. J. Chem. Phys., 1987, 87: 4406
[23] Bowen W R, Sharif A O. Nature, 1998, 393: 663; 1999, 402: 841
[24] Ospeck M, Fraden S. J. Chem. Phys., 1998, 109: 9166
[25] Hansen J P, MacDonald I R. Theory of Simple Liquids. New York: Academic Press, 1986
[26] Evans R. In: Henderson D. ed. Fundamentals of Inhomogeneous Fluids. New York: Dekker, 1992. 85
[27] Smoluchowski M. Ann. Physik, 1915, 48: 1103



第 19 章　悬浮体的输运与统计性质理论[①]

本章将介绍处理包括胶体在内的悬浮体输运性质的一种理论方法. 使用这一方法不仅可以处理悬浮体界面结构，计算悬浮体的输运系数，而且可以研究电流变液中的动态电流变效应. 本章共分 6 节，分别讨论线性电介质、颗粒界面结构、动态电流变效应、悬浮体弱非线性电导性质、非线性瑞利方法、悬浮体的统计理论等问题.

由两种或多种不同物性的物体混合在一起构成的系统称为复合介质(composite). 复合介质的基本特征是存在着界面，至少有一个物性常数在界面上发生跃变. 复合介质可以有两种几何结构：团聚体结构(aggregate structure)和陶瓷体结构(ceramic structure). 团聚体结构的复合介质中各相以连通性上等价的形式相混合. 陶瓷体复合介质中几何上连通的相称为基质(host matrix)，几何上不连通的相称为杂质. 基质是固体的称为颗粒复合介质(granular composite)；基质是流体(包括气体和液体)的就是悬浮体. 颗粒复合介质和悬浮体合称颗粒多相系统.

在一些应用科学领域，如胶体科学，也把悬浮体叫做分散体(dispersion). 把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体. 分散体中被分散的物质叫做分散质(dispersed medium)或溶质，几何上连通的相叫做分散介质或溶剂. 通常按颗粒的大小把分散体分为分子(离子)分散体(颗粒半径 $r<10^{-9}$ m)、胶体分散体(colloidal dispersion, 10^{-9} m $<r<10^{-7}$ m)和粗分散体($r>10^{-7}$ m). 分子分散体中溶质与溶剂之间无相界面，故为匀相系统，

---

① 本章由华东师范大学理论物理研究所顾国庆撰写.

称为溶液或真溶液.胶体和粗分散体的共同特点在于被分散的物质颗粒是大量的分子、原子或离子的聚集体,它们与分散介质之间存在着明显的相界面,故被分散的物质又称为分散相(dispersed phase).悬浮体就是流体基胶体和流体基粗分散体的总称.在对悬浮体作理论研究时处理方法是一致的,即在基质和杂质区域中都要应用宏观方程,并在相界面上拟合边界条件.

悬浮体是软凝聚态物质的一个重要的组成部分.我们在日常生活和工农业生产的各个领域都会遇到悬浮体.研究悬浮体的性质是为了在生产活动中更好地利用悬浮体,达到提高生产力和改善生活环境的目的.

本章将介绍用第一性原理研究悬浮体输运性质的方法[1—3,6,8,9,11,15—32].当给定悬浮体的样本,或者颗粒的浓度足够低以至于可忽略颗粒之间的相互作用时,求解输运过程的运动方程和本构方程,找到符合边界上和颗粒界面上边界条件的解,并对场量取平均,就可确定悬浮体的输运性质.在较高颗粒浓度下,颗粒之间的相互作用会影响悬浮体的输运性质.如果悬浮体系统是以统计的方式定义的(例如对于电流变液来说,我们一般只知道玻璃颗粒在硅油中所占的体积百分比,颗粒的位形是以系综的方式定义的),就需要采用统计物理的方法才能计算悬浮体的输运性质,并以解析的方法确定场量,对场量求系综平均.这两个前后承接的任务就构成了以第一性原理的方法研究悬浮体输运性质的内容.

19.1 线性电介质和瑞利方法

对于颗粒多相系统,如果不涉及系统的流变学行为,而只研究系统的宏观输运性质,颗粒复合介质和悬浮体的处理方法是完全一样的.例如,就电导性质而言,关于悬浮体的结果也适用于颗粒复合介质.

历史上悬浮体电学性质的研究起步较早[1,8,9,12].其原因一方

面可能是关于电学性质的实验研究较为容易实施;另一方面显然是因为描述介质静电、静磁性质的方程最为简单,是标量方程.复合介质的许多基本概念、方法也是在电学性质的研究过程中产生和发展起来的.尤其是对电导性质的研究,概念上简单直观,实验也十分简单;而且,材料的电导率可以相差好几个数量级.因此,由电学性质入手研究悬浮体的输运性质是合适的.

19.1.1 方程和边界条件

固体粒子或液滴悬浮在均匀的介质中是最为常见的悬浮体系统.当颗粒的三个维度尺度相差不大时,用球来表示颗粒的几何形状应该是很好的近似.因此含球形颗粒的悬浮体系统输运性质的研究具有实用意义.

我们首先研究线性电介质颗粒在外加电场下的性质.基质和杂质区域中的电介质的本构方程分别为

$$\boldsymbol{D}_{\mathrm{p}} = \varepsilon_{\mathrm{p}}\boldsymbol{E}, \quad 在\ \Omega_{\mathrm{p}}\ 区域,\ \mathrm{p} = \mathrm{h},\mathrm{i}, \tag{19.1}$$

其中 $\boldsymbol{E}$ 是电场强度,$\boldsymbol{D}$ 是电位移矢量,用下指标 i 和 h 分别表示杂质和基质中的物理量,ε_{i} 和 ε_{h} 分别是杂质和基质区域中的介电常量,Ω_{i} 和 Ω_{h} 分别表示杂质和基质区域.

静电场的基本方程是

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D}_{\mathrm{p}} = 0, \quad 在\ \Omega_{\mathrm{p}}\ 区域, \tag{19.2}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E}_{\mathrm{p}} = \boldsymbol{0}, \quad 在\ \Omega_{\mathrm{p}}\ 区域. \tag{19.3}$$

若取电势 Φ_{p} 满足 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{p}} = -\nabla\Phi_{\mathrm{p}}$,则电场的无旋方程(19.3)可以得到满足.把电势的表达式代入电流守恒方程(19.2)后可得到拉普拉斯方程:

$$\nabla^2\Phi_{\mathrm{p}} = \boldsymbol{0}, \quad 在\ \Omega_{\mathrm{p}}\ 区域. \tag{19.4}$$

如果相界面上没有宏观面电荷,那么两相界面上的边界条件是

$$(\boldsymbol{D}_{\mathrm{h}} - \boldsymbol{D}_{\mathrm{i}}) \cdot \boldsymbol{n} = 0, \quad 在\ \partial\Omega_{\mathrm{i}}\ 区域, \tag{19.5}$$

$$(\boldsymbol{E}_{\mathrm{h}} - \boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}) \times \boldsymbol{n} = \boldsymbol{0}, \quad 在\ \partial\Omega_{\mathrm{i}}\ 区域, \tag{19.6}$$

$\boldsymbol{n}$ 是颗粒界面的法向单位矢量.

19.1.2 瑞利方法

颗粒之间的相互作用是悬浮体研究中的主要困难. 1892 年瑞利提出了计算球形颗粒悬浮体电导性质的第一性原理方法[1],现在对于悬浮体的性质已有多种第一性原理的研究方法[2,3,15,17,21,24]. 当颗粒的几何形状简单(如球形、圆柱形等)时,瑞利方法是研究悬浮体性质的最为有效的方法[1-3]. 在论文中瑞利采用了悬浮体的周期晶格模型,现在已经有多种方法可以处理非周期的悬浮体系统.

我们考虑 s 个颗粒悬浮在均匀基质中形成的颗粒系统. 外加电场是 $\boldsymbol{E}_0=E_0\boldsymbol{e}_z$. 由基质和 $\alpha(\alpha=1,2,\cdots,s)$ 个颗粒占据的区域分别标记为 Ω_h 和 Ω_α. 我们用指标 $h(\alpha)$ 标记基质(颗粒)区域中的物理量.

令 $\boldsymbol{r}_\alpha$ 是从第 α 个颗粒的中心到某点的位矢,在球坐标系中有 $\boldsymbol{r}_\alpha=(r_\alpha,\theta_\alpha,\varphi_\alpha)$. 电势满足拉普拉斯方程,因此我们可以写出电势的通解. 在 α 颗粒附近的电势为

$$\Phi_\mathrm{h}(\boldsymbol{r}_\alpha)=A_0^\alpha+\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}(A_{lm}^\alpha r_\alpha^l+B_{lm}^\alpha r_\alpha^{-l-1})\mathrm{Y}_{lm}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha),\tag{19.7}$$

在 α 颗粒内的电势为

$$\Phi_\mathrm{i}(\boldsymbol{r}_\alpha)=C_0^\alpha+\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}C_{lm}^\alpha r_\alpha^l\mathrm{Y}_{lm}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha),\tag{19.8}$$

其中 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)$ 是第二类柱贝塞尔函数,系数尚需确定.

在外加电场作用下,颗粒表面有感应的极化电荷,可以用格林函数方法考虑极化电荷对介质中电场的效应. 计算电场的不连续就可以得到 α 颗粒表面的感应电荷

$$q_\alpha(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)=\left(\frac{\partial\Phi_\mathrm{i}(\boldsymbol{r}_\alpha)}{\partial r_\alpha}-\frac{\partial\Phi_\mathrm{h}(\boldsymbol{r}_\alpha)}{r_\alpha}\right)_{r_\alpha=a_\alpha}$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} H_{lm}^{\alpha} Y_{lm}(\theta_\alpha, \varphi_\alpha), \tag{19.9}$$

其中

$$H_{lm}^{\alpha} = a_{\alpha}^{l-1}[l(C_{lm}^{\alpha} - A_{lm}^{\alpha}) + (l+1)B_{lm}^{\alpha}/a_{\alpha}^{2l+1}].$$

颗粒表面极化电荷对于电势的贡献可以用下式计算：

$$\Phi(\boldsymbol{r}_\alpha) = f(\boldsymbol{r}_\alpha) + \frac{1}{4\pi}\sum_{\beta=1}^{s}\int q_\beta(\boldsymbol{r})G(\boldsymbol{r}_\beta - \boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{19.10}$$

其中 $f(\boldsymbol{r}_\alpha)$是外加电场的电势. $\boldsymbol{r}_\alpha$ 和 $\boldsymbol{r}_\beta$ 分别是从第 α 个和第 β 个颗粒的中心到参考点的位矢. $\boldsymbol{r}_\beta=\boldsymbol{r}_\alpha-\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}$,$\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}$是从第 α 个颗粒的中心到第 β 个颗粒的中心的矢量. 三维空间的格林函数为

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{19.11}$$

其中 $r_<$(或 $r_>$)是 r 和 r'的较小者(或较大者). 利用勒让德函数的正交性质可以完成方程(19.10)中的积分. 以第 α 个颗粒的中心为坐标原点,基质中的电势为

$$\Phi_{\mathrm{h}}(\boldsymbol{r}_\alpha) = f(\boldsymbol{r}_\alpha) + \sum_{\beta=1}^{s}\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{H_{lm}^{\beta}}{2l+1} \frac{a_\beta^{l+2}}{r_\beta^{l+1}} Y_{lm}(\theta_\beta, \varphi_\beta), \tag{19.12}$$

第 γ 个颗粒中的电势为

$$\begin{aligned}\Phi_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r}_\gamma) = {} & f(\boldsymbol{r}_\alpha) + \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{H_{lm}^{\gamma}}{2l+1} \frac{r_\gamma^l}{a_\gamma^{l-1}} Y_{lm}(\theta_\gamma, \varphi_\gamma) \\ & + \sum_{\beta\neq\gamma}^{s}\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{H_{lm}^{\beta}}{2l+1} \frac{a_\beta^{1+2}}{r_\beta^{l+1}} Y_{lm}(\theta_\beta, \varphi_\beta).\end{aligned} \tag{19.13}$$

利用(19.7)和(19.8)式在第 α 个颗粒的表面运用边界条件，我们得到系数的两组关系：

$$C_{lm}^{\alpha} = B_{lm}^{\alpha}(1/T_l^{\alpha} + 1)a_\alpha^{-(2l+1)}, \tag{19.14}$$

$$A_{lm}^{\alpha} = B_{lm}^{\alpha}/(T_l^{\alpha} a_\alpha^{2l+1}), \tag{19.15}$$

其中

$$T_l^\alpha = (1 - \varepsilon_{\alpha h})/((1 + \varepsilon_{\alpha h}) + 1/l). \qquad (19.16)$$

$\varepsilon_{\alpha h} \equiv \varepsilon_\alpha / \varepsilon_h$ 是第 α 个颗粒与基质的介电常量比. 在第 α 个颗粒内部, 电势的方程(19.8)和(19.13)同时成立,因此在该颗粒内可以建立恒等式:

$$\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} A_{lm}^\alpha r_\alpha^l Y_{lm}(\theta_\alpha, \varphi_\alpha) = - E_0 z_\alpha + \sum_{\beta \neq \alpha}^{s} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{B_{lm}^\beta}{r_\beta^{l+1}} Y_{lm}(\theta_\beta, \varphi_\beta). \qquad (19.17)$$

这就是瑞利恒等式的一般形式,它既适用于周期性颗粒系统,也适用于非周期颗粒系统. 应该指出的是,瑞利恒等式只适用于颗粒界面及其内部的区域. 把方程(19.17)对 z 取偏导数就得到确定未知系数的线性方程组:

$$\begin{aligned} &\sum_{l=n+1}^{\infty} \sum_{m=-(l-n)}^{l-n} \binom{l+m}{n} P_{l-n}^m (\cos\theta_\alpha) r_\alpha^{(l-n)} e^{im\varphi_\alpha} A_{lm}^\alpha \\ &\quad - \sum_{\beta \neq \alpha}^{s} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (-)^n \binom{l-m+n}{n} \\ &\quad \cdot (B_{lm}^\beta / r_\beta^{l+1+n}) P_{l+n}^m (\cos\theta_\beta) e^{im\varphi_\beta} \\ &= - E_0 \delta_{n1}, \end{aligned} \qquad (19.18)$$

其中 $P_{l-n}^m(\cos\theta_\alpha)$ 为关联勒让德函数.

19.1.3 电流变效应

在外场作用下,由于颗粒和基质的介电常量失配,在颗粒界面会有极化电荷,颗粒之间有各向异性的感应电作用力,这就是电流变效应[4,5,7]. 采用以上发展的机制研究由第 α 个和第 β 个颗粒构成的二粒子系统,可以导出电流变效应的公式. 我们把坐标原点取在第 α 个颗粒的中心,即有 $\boldsymbol{r}_\alpha = \boldsymbol{0}$ 和 $\boldsymbol{r}_\beta = -\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}$. 不失一般性,我们把矢量 $\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}$ 和 $\boldsymbol{E}_0$ 取在 Oyz 平面,因此 $\varphi_\beta = 0$. 在这一特殊情形下,方程(19.18)简化为

$$A_{n0}^{\alpha(\beta)} - \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (-)^n \binom{l-m+n}{n} (B_{lm}^{\beta(\alpha)} / R^{l+1+n}) P_{l+n}(\cos\theta'_{\beta(\alpha)})$$

$$= -E_0\delta_{n1}, \tag{19.19}$$

其中 $R=|\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}|$，$\theta'_{\beta(\alpha)}$ 是端点取在第 α（或 β）个颗粒中心时矢量 $\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}$（或 $-\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}$）的极角，$\cos\theta'_{\beta(\alpha)}=-\cos\theta'_{\alpha(\beta)}$.

数值计算表明，$m\neq0$ 的系数 B^{β}_{lm} 对能量的贡献很小，因此忽略这些系数是一种很好的近似. 在这一近似下，方程得到很大的简化：

$$A^{\alpha}_{n0} = -E_0\delta_{n1} + \sum_{l=1}^{\infty}(-)^n \frac{(l+n)!B^{\beta}_{l0}}{n!l!R^{l+1+n}}\mathrm{P}_{l+n}(\cos\theta'_{\beta}), \tag{19.20}$$

其中我们已经应用了 $B^{\beta}_{l0}=(-)^{l+1}B^{\alpha}_{l0}$ 的关系. 保留方程的最低阶项，解出系数

$$B^{\alpha}_{10} = -E_0/[(a^3_{\alpha}T^{\alpha}_1)^{-1} + 2\mathrm{P}_2(\cos\theta'_{\alpha})R^{-3}]. \tag{19.21}$$

计算作用在颗粒上的电感应力的一种常用方法是计算颗粒的空间位移引起的电能变化. 在给定的外电场 $\boldsymbol{E}_0$ 的作用下，把一个颗粒引进基质中导致的静电能的增量为[13]

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{8\pi}\int(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{D}_{\mathrm{h}} - \boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}_0)\mathrm{d}^3x \\ &= \frac{1}{8\pi}\sum_{\alpha=a,b}\int_{\Omega_{\alpha}}(\varepsilon_{\mathrm{h}} - \varepsilon_{\alpha})\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{E}_0\mathrm{d}^3x \\ &= W_a + W_b, \end{aligned} \tag{19.22}$$

第二个等号右边的积分是在颗粒占据的区域取积分，W_a 和 W_b 分别是颗粒 a 和颗粒 b 引起的电能增量.

把电能 W 关于联系两个颗粒中心的矢量取导数，就得到作用于颗粒上的电感应力，

$$\boldsymbol{F}(R_{ij},\theta_{ij}) = -\frac{\partial W}{\partial R_{ij}}\boldsymbol{e}_r - \frac{1}{R_{ij}}\frac{\partial W}{\partial\theta_{ij}}\boldsymbol{e}_{\theta}, \tag{19.23}$$

$\boldsymbol{e}_r$ 和 $\boldsymbol{e}_{\theta}$ 分别是颗粒中心连线的矢径方向和极角方向的单位矢量. 于是我们得到作用于静止颗粒上的感应力的解析公式：

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{eq}}^{(1)}=\frac{9\Omega_b}{8\pi a^3}\frac{(\varepsilon_{\mathrm{h}}-\varepsilon_b)}{1-\varepsilon_{b,\mathrm{h}}}\frac{(E_0)^2}{a\left[(T_1^b)^{-1}+2\mathrm{P}_2(\cos\theta'_{ba})\left(\frac{a}{R}\right)^3\right]^2}$$
$$\cdot\left[\left(\frac{a}{R}\right)^4(3(\cos\theta'_{ba})^2-1)\boldsymbol{e}_r+\sin(2\theta'_{ba})\boldsymbol{e}_\theta\right].\quad(19.24)$$

这个力公式在整个颗粒距离的范围内都是有效的.

在较高阶近似,我们有

$$B_{10}^{a}=-E_0/[(a_a^3T_1^a)^{-1}+2\mathrm{P}_2(\cos\theta'_a)R^{-3}+3\Theta_1\mathrm{P}_3(\cos\theta'_a)R^{-4}],\quad(19.25)$$

其中

$$\Theta_1=-3\mathrm{P}_3(\cos\theta'_a)R^{-4}/[(a_a^5T_2^a)^{-1}+6\mathrm{P}_4(\cos\theta'_a)R^{-5}],$$

于是得到了更为精确的电流变效应的公式.

19.1.4 颗粒链的能量

在电流变液中,颗粒间的各向异性相互作用使颗粒沿着外电场的方向聚集成链.电极保持固定的电势,因此颗粒和它们的像就形成了无限长的链,然后链又聚集起来形成具有晶格结构的柱[4,5,7].因此有必要研究无限长链的势场和链与链之间的相互作用.

假如链由相同颗粒组成,颗粒的半径为 a,颗粒之间的间距为 s_0,链的轴线沿着外场的方向.因此沿着链的轴线电势具有平移对称性.通解中出现的未知系数对于每个颗粒都是一样的.对于每个 α 都取 $\varepsilon_\alpha=\varepsilon_{\mathrm{i}}$.我们把坐标原点取在某颗粒的中心,把外加场 $\boldsymbol{E}_0$ 的方向取做 z 轴的方向,并把该颗粒记为第 0 个颗粒.现在势场应该与方位方向无关,因此颗粒和基质区域中的电势简化为

$$\Phi_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r})=C_0+\sum_{l=-\infty}^{\infty}C_{l0}r^l\mathrm{Y}_{l0}(\theta,\varphi),\quad(19.26)$$

$$\Phi_{\mathrm{h}}(\boldsymbol{r})=-E_0z+\sum_{j=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}B_{l0}r_j^{-l-1}\mathrm{Y}_{l0}(\theta_j,\varphi_j).\quad(19.27)$$

在柱坐标系中,点(ρ,z,ϕ)到第 j 个颗粒中心的距离 $r_j^2=\rho^2+(z-js_0)^2$. 通过改写方程(19.27)中的求和项,电势沿轴线的周期性质可以得到明显的表示. 例如,对于 $l=2$ 的那项,我们有

$$
\begin{aligned}
&\sum_{j=-\infty}^{\infty} r_j^{-3}\mathrm{Y}_{20}(\theta_j,\varphi_j)\\
&=\sum_{j=-\infty}^{\infty}\left\{\frac{1}{[\rho^2+(z-js_0)^2]^{3/2}}-\frac{3}{2}\frac{\rho^2}{[\rho^2+(z-js_0)^2]^{5/2}}\right\}\\
&=\frac{1}{\rho^2 s_0}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\exp(-2\mathrm{i}k\pi z/s_0)[-(\bar{k}\rho)^2\mathrm{K}_0(-\bar{k}\rho)],
\end{aligned}
\tag{19.28}
$$

其中 $\bar{k}=(z-ks_0)/\rho$,K_0 是修正贝塞尔函数.

对方程(19.27)中的每一项都作同样的变换,我们可以把基质中的电势改写为

$$
\begin{aligned}
\Phi_{\mathrm{h}}(\rho,z)=&-E_0z-\frac{4}{s_0}\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l+\eta_0(l)}k^l(l!)^{-1}\\
&\cdot B_{l0}Sc_{l+1}(\bar{k}z)\mathrm{K}_0(\bar{k}\rho).
\end{aligned}
\tag{19.29}
$$

我们采用的记号的意义是:

$$
Sc_n=\begin{cases}\sin x, & n\ \text{为奇数},\\ \cos x, & n\ \text{为偶数};\end{cases}
$$

$$
\eta_0(1)=\eta_0(2)=1,\quad \eta_0(3)=\eta_0(4)=-1,
$$

$$
\eta_0(l+4m)=\eta_0(l),\quad m=0,1,2,\cdots.
$$

对 z 和 ρ 求导数就得到颗粒链的电场:

$$
\begin{aligned}
E_z=-\frac{\partial\Phi_{\mathrm{h}}}{\partial z}=&E_0+\frac{4}{s_0}\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}(-)^{l+\eta_0(l+1)}\bar{k}^{l+1}(l!)^{-1}\\
&\cdot B_{l0}Sc_{l+1}(\bar{k}z)\mathrm{K}_0(\bar{k}\rho),
\end{aligned}
\tag{19.30}
$$

$$
\begin{aligned}
E_\rho=-\frac{\partial\Phi_{\mathrm{h}}}{\partial\rho}=&-\frac{4}{s_0}\sum_{k=1}^{\infty}\sum^{\infty}_{l=1}(-)^{l+\eta_0(l)}\bar{k}^{l+1}(l!)^{-1}\\
&\cdot B_{l0}Sc_{l+1}(\bar{k}z)\mathrm{K}_1(\bar{k}\rho).
\end{aligned}
\tag{19.31}
$$

对于大的宗量,修正贝塞尔函数 $\mathrm{K}_1(\bar{k}\rho)$的渐进行为是 $\exp(-\bar{k}\rho)/(\bar{k}\rho)$. 这就清楚地表明链聚集成柱的速率应该低于颗粒聚集成链

的速率.

此外,计算 $B_{1,0}$即可获得链的静电能量.在无限长链的情况下,周期性和对称性使方程(19.20)大为简化:

$$\sum_{l=n+1}^{\infty}\frac{l!}{(l-n)!}\mathrm{P}_{l-n}(\cos\theta)r^{(l-n)}B_{l0}/[T_l a^{2l+1}]$$
$$=-E_0\delta_{n1}+\sum_{l=1}^{\infty}(-)^n\frac{(l+n)!}{l!}B_{l0}U_{l+n}(Q).\quad(19.32)$$

定义无限长链的格点和

$$U_n(Q)=\sum_{j\neq 0}^{\infty}(1/r_j^{n+1})\mathrm{P}_n(\cos\theta_j),\quad(19.33)$$

利用格点和可以把方程(19.32)改写为

$$\sum_{l=n+1}^{\infty}\frac{l!}{(l-n)!}\mathrm{P}_{l-n}(\cos\theta)r^{(l-n)}B_{l0}/[T_l a^{2l+1}]$$
$$=-E_0\delta_{n1}+\sum_{l=1}^{\infty}(-)^n\frac{(l+n)!}{l!}B_{l0}U_{l+n}(Q).\quad(19.34)$$

现在运用勒让德多项式的性质可以证明 $U_{2n+1}(0)=0$ 和 $U_{2n}(0)=2\zeta(2n+1)/s_0^{2n+1}$($\zeta(n)$是黎曼(Riemann)$\zeta$ 函数).把 Q 选做坐标原点,利用$U_n(0)$的性质不难证明 $B_{2l,0}=0$.确定 $B_{2n+1,0}$的方程为

$$\frac{(2n+1)!B_{2n+1,0}}{T_{2n+1}a^{4n+3}}=-E_0\delta_{n0}-\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(2l+2n+2)!}{(2l+1)!}$$
$$\cdot B_{2l+1,0}U_{2(l+n+1)}(0).\quad(19.35)$$

保留足够多的项,用数值计算的方法可以精确地计算系数 $B_{2n+1,0}$.下面是 $B_{1,0}$的一个近似解析公式:

$$B_{1,0}=-E_0a^3/(1/T_1+4a_0^3\zeta(3)),\quad(19.36)$$

其中 $a_0=a/s_0$ 是约化颗粒半径.

19.1.5 颗粒链间的相互作用

利用以上的机制可以方便地导出颗粒链间相互作用的解析公式.设链 a 和链 b 是两条平行的颗粒链,链的方向和外场方向平

行. 链 a 和链 b 分别由相同颗粒组成. $(r_{\alpha a(n)}, \theta_{\alpha a(n)}, \varphi_{\alpha a(n)})$ 表示原点取在 a 链上的坐标系中 $\alpha(\alpha=a,b)$ 链上的第 n 个颗粒的位置. 同样的定义适用于 $(r_{b\alpha(n)}, \theta_{b\alpha(n)}, \varphi_{b\alpha(n)})$, 此时原点取在 b 链上. 对于颗粒链对, 颗粒中的电势为

$$\Phi_{\mathrm{i}}^{\alpha}(\boldsymbol{r}_{\alpha}) = C_0^{\alpha} + \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}^{\alpha} r_{\alpha}^{l} \mathrm{Y}_{lm}(\theta_{\alpha}, \varphi_{\alpha}), \quad \alpha = a, b. \tag{19.37}$$

在原点取在 a 链的坐标系中, 基质中的电势为

$$\Phi_{\mathrm{h}}(\boldsymbol{r}_{a}) = -E_0 z_a + \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\left[\frac{H_{lm}^{a}}{2l+1}\frac{a_a^{l+2}}{r_{aa(n)}^{l+1}}\mathrm{Y}_{lm}(\theta_{aa(n)}, \varphi_{aa(n)}) + \frac{H_{lm}^{b}}{2l+1}\frac{a_b^{l+2}}{r_{ab(n)}^{l+1}}\mathrm{Y}_{lm}(\theta_{ab(n)}, \varphi_{ab(n)})\right]. \tag{19.38}$$

只要在上式中交换指标 a 和 b, 即可得到原点取在 b 链上的坐标系中基质电势的表达式. 现在我们用希腊字母来标记不同的链.

系数 B_{lm}^{a} 由两组瑞利恒等式来确定, 其中的一组瑞利恒等式是

$$\begin{aligned}\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} A_{lm}^{a} r_a^{l} \mathrm{Y}(\theta_a, \varphi_a) &= -E_0 z + \sum_{n\neq 0}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} B_{lm}^{a} r_{aa(n)}^{-(l+1)} \mathrm{Y}_{lm}(\theta_{aa(n)}, \varphi_{aa(n)}) \\ &\quad + \sum_{n=-\infty}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} B_{lm}^{b} r_{ab(n)}^{-(l+1)} \mathrm{Y}_{lm}(\theta_{ab(n)}, \varphi_{ab(n)}).\end{aligned} \tag{19.39}$$

只要在方程(19.39)中交换指标 a 和 b, 即可得到另一组瑞利恒等式. 定义颗粒链对的格点和:

$$U_{l,m}^{a}(Q_{\beta}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty}(1/r_{\alpha\beta(n)}^{l+1})\mathrm{P}_l^m(\cos\theta_{\alpha\beta(n)})\exp(\mathrm{i}m\varphi_{\alpha\beta(n)}), \tag{19.40}$$

可以把方程(19.39)改写为

$$A_{nm}^{a} - \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}(-)^{n}\binom{l-m+n}{n}[B_{lm}^{a} U_{l+n,m}^{a}(Q_a)$$

$$+ B^b_{lm}U^a_{l+n,m}(Q_b)] = -E_0\delta_{n1}. \tag{19.41}$$

链 b 的瑞利恒等式则为

$$A^b_{nm} - \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}(-)^n\binom{l-m+n}{n}[B^a_{lm}U^b_{l+n,m}(Q_a)$$

$$+ B^b_{lm}U^b_{l+n,m}(Q_b)] = -E_0\delta_{n1}. \tag{19.42}$$

沿着链轴线的方向电势也具有周期性,因此有

$$r_{ab(n)} = \sqrt{\rho^2 + z^2_{ab(n)}} = \sqrt{\rho^2 + (ns_0 + z_0)^2}, \tag{19.43}$$

$$\cos\theta_{ab(n)} = \frac{z_{ab(n)}}{r_{ab(n)}} = \frac{ns_0 + z_0}{\sqrt{\rho^2 + (ns_0 + z_0)^2}}, \tag{19.44}$$

z_0 是链间的距离.

当两条链由同样的颗粒组成时,不再需要标记颗粒半径和介电常量的指标,而且格点和有如下的性质: $U^a_{2l,0}(Q_a) = U^b_{2l,0}(Q_b)$, $U^b_{2l,0}(Q_a) = U^a_{2l,0}(Q_b)$, $U^b_{2l+1,0}(Q_a) = -U^a_{2l+1,0}(Q_b)$, $U^a_{2l+1,0}(Q_a) = U^b_{2l+1,0}(Q_b) = 0$. 不同链的系数之间也有如下的关系: $B^b_{2n+1,0} = B^a_{2n+1,0}$, $B^b_{2n,0} = -B^a_{2n,0}$. 确定系数的方程为

$$n!\frac{B^a_{n,0}}{T^a_n a_a^{2n+1}} - \sum_{l=0}^{\infty}(-)^n\frac{(2l+1+n)!}{(2l+1)!}[B^a_{2l+1,0}U^a_{2l+1+n,0}(Q_a)$$

$$+ B^a_{2l+1,0}U^a_{2l+1+n,0}(Q_b)] - \sum_{l=1}^{\infty}(-)^n\frac{(2l+n)!}{(2l)!}$$

$$\cdot [B^a_{2l,0}U^a_{2l+n,0}(Q_a) - B^a_{2l,0}U^a_{2l+n,0}(Q_b)]$$

$$= -E_0\delta_{n,1}. \tag{19.45}$$

在较低阶近似下,我们解出

$$B^a_{1,0} = -E_0/[(T^a_1 a^3_a)^{-1} + 2(U^a_{2,0}(Q_a) + U^a_{2,0}(Q_b))$$

$$- 3\Theta_2 U^a_{3,0}(Q_b)], \tag{19.46}$$

其中

$$\Theta_2 = 3U^a_{3,0}(Q_b)/[(T^a_2 a^5_a)^{-1} - 6(U^a_{4,0}(Q_a) - U^a_{4,0}(Q_b))].$$

颗粒链间的相互作用力为

$$F_{ab}^{\mathrm{ch}}(\rho,z_0)=2\Theta_4[U_{2,0}^{\rho}(\rho,z_0)\boldsymbol{e}_\rho+U_{2,0}^{z}(\rho,z_0)\boldsymbol{e}_z], \quad (19.47)$$

其中

$$\Theta_4=-\Theta_3/[(T_1a^3)^{-1}+2(U_{2,0}^{a}(Q_a)+U_{2,0}^{b}(Q_a))]^2,$$

$$\Theta_3=\frac{3V_a}{8\pi a_a^3}\frac{(\epsilon_\mathrm{h}-\epsilon_\mathrm{i})(E_0)^2}{1-\epsilon},$$

V_a 是颗粒的体积. 力公式中的系数 $U_{2,0}^{\rho}(\rho,z_0)$和 $U_{2,0}^{z}(\rho,z_0)$分别定义为

$$U_{2,0}^{\rho}(\rho,z_0)=\rho\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{3}{2r_{ab(n)}^5}(1-5\cos^2\theta_{ab(n)}), \quad (19.48)$$

$$U_{2,0}^{z}(\rho,z_0)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{3\cos\theta_{ab(n)}}{2r_{ab(n)}^4}[(3-5\cos^2\theta_{ab(n)})], \quad (19.49)$$

数值计算表明,瑞利方法具有非常好的收敛性质. 当两条链的颗粒平排相对时,相互排斥;而当颗粒之间相互错开时,相互吸引. 这与电流变液颗粒链聚集成柱的过程相一致.

19.2　颗粒界面结构的理论

在 20 世纪 90 年代以前,复合介质理论研究的对象完全局限于简单复合介质. 所谓的简单复合介质是指杂质和基质分别由一种匀相介质组成,而且势场在颗粒表面是连续的. 其实大部分颗粒复合介质(尤其是悬浮体)不满足这个要求. 水溶胶中颗粒的界面有一个结构复杂的界面层. 含电解质的悬浮体、紧靠界面的液体会形成一个双电层. 对于悬浮体的热导性质来说,由于颗粒与基质间质量、声速的不匹配引起的损耗,冷凝产生的膜层、卡皮查(Kapitza)热阻都会在颗粒界面上引起附加热阻,使温度场在界面上发生间断. 对于颗粒复合介质,界面上任意程度的粗糙度都会引起界面热阻. 另外,在电流变液的实验中,既要提高抗拉强度,又要压抑因涡流引起的热损耗,采用的措施是在颗粒表面敷涂层. 因此,有必要研究悬浮体颗粒界面结构的效应[18,20,21].

我们用周期点阵模型来研究悬浮体界面热阻对传热性质的效应. 设在 z 轴方向有一个外加的均匀温度梯度 T_0, 杂质和基质区域的温度场的通解为

$$T_{\mathrm{i}}(r,\theta,\varphi)=D_0+\sum_{s=1}^{\infty}\sum_{m=-s}^{s}D_{sm}r^s\mathrm{Y}_{sm}(\theta,\varphi),\tag{19.50}$$

$$T_{\mathrm{h}}(r,\theta,\varphi)=E_0+\sum_{s=1}^{\infty}\sum_{m=-s}^{s}(E_{sm}r^s+F_{sm}r^{-s-1})\mathrm{Y}_{sm}(\theta,\varphi).\tag{19.51}$$

对于热传导, 界面上温度的边界条件为

$$-k_{\mathrm{i}}(\partial T_{\mathrm{i}}/\partial n_{\mathrm{ih}})=h_{\mathrm{ih}}(T_{\mathrm{i}}-T_{\mathrm{h}}),\quad \text{在 } \partial\Omega_i \text{ 上},\tag{19.52}$$

其中 h_{ih} 是接触热阻. 把通解代入边界条件得

$$E_{sm}=F_{sm}/(G_sa^{2s+1}),\tag{19.53}$$

$$D_{sm}=F_{sm}(2s+1)/[s(1-k+sk/BI)a^{2s+1}],\tag{19.54}$$

$$G_s=(1-k+sk/BI)/[k+(s+1)/s+(s+1)k/BI],$$

其中 $k=k_{\mathrm{i}}/k_{\mathrm{h}}$, 毕奥数 $BI=h_{\mathrm{ih}}a/k_{\mathrm{h}}$. 利用格林函数方法或叠加原理可以推出如下的恒等式:

$$\sum_{s=1}^{\infty}\sum_{m=-s}^{s}E_{sm}r^3\mathrm{Y}_{sm}(\theta,\varphi)=\sum_{\gamma\neq 0}^{\infty}\sum_{s=1}^{s}\sum_{m=-s}^{s}(F_{sm}/r_\gamma^{s+1})\mathrm{Y}_{sm}(\theta_\gamma,\varphi_\gamma)+T_0z.\tag{19.55}$$

这就是界面上势有间断的广义瑞利恒等式.

悬浮体的有效热导率由平均热流和平均温度梯度间的本构关系定义:

$$\langle q_z\rangle=-k^*\langle\partial_zT\rangle,\tag{19.56}$$

其中 k^* 是有效热导率. 当存在接触热阻时, 温度场在界面上不连续, 温度梯度在界面上有奇性, 为此把温度梯度的平均值推广为[18]

$$\begin{aligned}\langle\partial_zT\rangle&=\int_{\Omega_{\mathrm{i}}}\partial_zT_{\mathrm{i}}\mathrm{d}\boldsymbol{x}+\int_{\Omega_{\mathrm{h}}}\partial_zT_{\mathrm{h}}\mathrm{d}\boldsymbol{x}+\oint(T_{\mathrm{h}}-T_{\mathrm{i}})\boldsymbol{e}_z\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}\\&=\int_{\Omega_{\mathrm{i}}}\partial_zT_{\mathrm{i}}\mathrm{d}\boldsymbol{x}+\int_{\Omega_{\mathrm{h}}}\partial_zT_{\mathrm{h}}\mathrm{d}\boldsymbol{x}+\frac{k_{\mathrm{i}}}{h_{\mathrm{ih}}}\oint\frac{\partial T_{\mathrm{i}}}{\partial r}\boldsymbol{e}_z\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}.\end{aligned}\tag{19.57}$$

热流在系统中是到处连续的，故其通常的定义仍适用：

$$\langle q_z\rangle = -\int_{\Omega_i} k_i\partial_z T_i \mathrm{d}\boldsymbol{x} - \int_{\Omega_h} k_h\partial_z T_h \mathrm{d}\boldsymbol{x}$$
$$= -(k_i - k_h - k_i/BI)\rho_i D_{1,0} - k_h\langle\partial_z T\rangle, \quad (19.58)$$

其中 ρ_i 为颗粒浓度. 合并(19.56)和(19.58)式得到

$$k^*/k_h = 1 + (k - 1 - k/BI)\rho_i D_{1,0}/\langle\partial_z T\rangle. \quad (19.59)$$

唯一余下的问题是要计算$\langle\partial_z T\rangle$. 我们考虑一个有效热导率为 k^* 的球形颗粒悬浮在热导率为 k_h 的基质中的体系. 在 z 方向施加一均匀温度梯度，计算得到

$$\langle\partial_z T\rangle = 3/(k^*/k_h + 2). \quad (19.60)$$

把温度梯度的平均代入(19.59)式，可得到有效热导率的公式

$$k^*/k_h = [1 - 8\pi F_{1,0}/(3T_0)]/[1 + 4\pi F_{1,0}/(3T_0)]. \quad (19.61)$$

19.3　动态电流变效应

当电流变液作剪切流动时，流体在颗粒上有力矩作用，使颗粒转动. 实验发现颗粒转动的一个后果是颗粒间的感应吸引力变弱. 复旦大学的王作维博士进行了专门的实验，测量颗粒转动对颗粒间的相互作用力的效应. 实验中的两个小球，一个固定不动，另一个绕垂直于球心连线的轴转动. 测量的结果表明，小球转动的效果是使两球之间的有效吸引力变小.

19.3.1　极化电荷弛豫方程及其严格解

我们假定颗粒界面没有自由电荷，电流变效应的起因纯粹是颗粒和基质之间的介电失配. 对于静止的颗粒，外加电场引起的颗粒表面的极化电荷分布为 σ_{eq}，我们把它叫做平衡极化电荷分布. 现在我们考虑颗粒旋转对于电流变效应的影响. 颗粒的旋转使极化电荷的空间分布发生位移. 在新的位置上，原先的极化电荷分布

与定域平衡极化电荷有偏离，因此在材料的弛豫时间内它要演变到新的平衡分布. 颗粒的旋转使极化电荷不断地发生位移以及在新位置上极化电荷要重新建立与定域电场相适应的平衡，这之间的交互作用决定了电流变液中旋转颗粒表面的极化电荷分布. 把这两种效应结合起来，可以建立描述旋转颗粒表面极化电荷分布的微分方程：

$$\frac{\partial\sigma(\theta,t)}{\partial t}+\frac{\partial\sigma(\theta,t)}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial t}=-\frac{1}{\tau}[\sigma(\theta,t)-\sigma_{eq}(\theta)], \tag{19.62}$$

其中 $\sigma(\theta,t)$是旋转颗粒表面依赖于时间的极化电荷分布，τ 是极化过程的弛豫时间，θ 是旋转颗粒表面面元的极角. 我们把方程(19.62)叫做极化电荷弛豫方程.

实验上最容易实现的情况是，颗粒绕中心作匀速旋转运动. 此时有 $\theta(t)=\omega t$，极化弛豫方程则简化为

$$\frac{\partial\sigma(\theta,t)}{\partial t}+\omega\frac{\partial\sigma(\theta,t)}{\partial\theta}=-\frac{1}{\tau}[\sigma(\theta,t)-\sigma_{eq}(\theta)]. \tag{19.63}$$

在本章中我们将认为平衡极化电荷的分布只是 θ 的函数. 在不太高的颗粒浓度下，这是一种很好的近似，而且可以极大地简化有关的数学公式. 我们把颗粒的极角作周期开拓，平衡极化电荷分布的傅里叶展开式为

$$\sigma_{eq}(\theta)=\gamma_0+\sum_{n=1}^{\infty}[\gamma_n\exp(in\theta)+\gamma_n^*\exp(-in\theta)]. \tag{19.64}$$

我们已经考虑了极化电荷分布是实函数的事实. 同样，依赖于时间的极化电荷分布的傅里叶展开式是

$$\sigma(\theta,t)=f_0(t)+\sum_{n=1}^{\infty}[f_n(t)\exp(in\theta)+f_n^*(t)\exp(-in\theta)]. \tag{19.65}$$

把以上的傅里叶级数代入方程(19.63)，分离变量后得到

$$f_n'(t) = -\frac{1}{\tau}[f_n(t) - \gamma_n] - in\omega f_n(t). \qquad (19.66)$$

常微分方程(19.66)给出了旋转颗粒表面极化电荷分布的时间变化.

作变量代换

$$f_n(t) = \hat{f}_n(t) + \delta_n, \qquad (19.67)$$

把方程(19.66)变为齐次常微分方程

$$\hat{f}_n'(t) + \left[\frac{1}{\tau} + in\omega\right]\hat{f}_n(t) = 0. \qquad (19.68)$$

系数 δ_n 由代数方程

$$-\frac{1}{\tau}[\delta_n - \gamma_n] - in\omega\delta_n = 0 \qquad (19.69)$$

确定.我们将会看到系数 δ_n 在计算旋转颗粒的电流变效应方面有重要作用.代数方程(19.69)的解是一对实数:

$$a_n = \frac{\alpha_n + n\omega\tau\beta_n}{1 + (n\omega\tau)^2}, \quad b_n = \frac{\beta_n - n\omega\tau\alpha_n}{1 + (n\omega\tau)^2}. \qquad (19.70)$$

其中 $\delta_n = a_n + \mathrm{i}b_n, \gamma_n = \alpha_n + \mathrm{i}\beta_n$.一阶常微分方程(19.68)的解为

$$\hat{f}_n(t) = c_n(\theta)\exp(-1/\tau - in\omega)t. \qquad (19.71)$$

把以上结果集中起来,得到匀速旋转颗粒的极化弛豫方程的通解

$$\sigma(\theta,t) = \gamma_0 + \sum_{n=1}^{\infty}[\delta_n\exp(in\theta)] + \delta_n^*\exp(-in\theta)]$$
$$+\left(c_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\{c_n(\theta)\exp[in(\theta - \omega t)]\right.$$
$$\left.+ c_n^*(\theta)\exp[-in(\theta - \omega t)]\}\right)\exp(-t/\tau). \quad (19.72)$$

19.3.2 旋转颗粒表面的极化电荷分布

考虑颗粒 b 以角速度 ω 绕其中心作匀速旋转运动,颗粒 a 静止.我们找到的极化电荷弛豫方程的通解是傅里叶级数,然而颗粒

表面的平衡极化电荷分布是由勒让德多项式给出的，因此不能直接用来计算旋转颗粒表面的电荷分布. 为此，我们先把极化电荷分布变换成傅里叶级数. 我们实现了把勒让德多项式变换为傅里叶级数的工作. 平衡极化电荷的傅里叶级数表示为

$$\sigma_{eq}(\theta_b) = U_0 + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{2} U_k [e^{ik\theta_b} + e^{-ik\theta_b}]. \qquad (19.73)$$

展开系数 U_k 和系数 $H^b_{l,0}$ 有以下的关系：

$$U_k = \begin{cases} \sum_{n=1}^{\infty} (\xi_n)^2 H^b_{2n,0}, & 若\ k = 0, \\ \sum_{n=r}^{\infty} H^b_{2n+1,0} G_o(2n+1, r), & 若\ k = 2r+1, \\ \sum_{n=r}^{\infty} H^b_{2n,0} G_e(2n, r), & 若\ k = 2r, \end{cases} \qquad (19.74)$$

其中

$$\xi_m = \frac{(2m-1)!!}{2^m m!}, \qquad (19.75)$$

$$G_o(n,r) = \frac{(n-2r-2)!!(n+2r)!!}{2^{n-1}(j_n - r)!(j_n + r + 1)!}, \qquad (19.76)$$

$$G_e(n,k) = \frac{(n-2r-1)!!(n+2r-1)!!}{2^{n-1}(j_n - r)!(j_n + r)!}. \qquad (19.77)$$

和方程(19.72)相比较，我们得到

$$\gamma_0 = U_0, \quad \alpha_n = U_n/2, \quad \beta_n = 0. \qquad (19.78)$$

现在我们可以应用极化电荷弛豫方程的通解，并得到旋转颗粒表面极化电荷的分布为

$$\sigma(\theta_b, t) = U_0 + \Big\{ c_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [c_n(\theta_b) \exp(in(\theta_b - \omega t)) + c_n^*(\theta_b) \exp(-in(\theta_b - \omega t))] \Big\} \exp(-t/\tau)$$

$$+\sum_{n=1}^{\infty}[(a_n+\mathrm{i}b_n)\exp(\mathrm{i}n\theta_b)+(a_n-\mathrm{i}b_n)\exp(-\mathrm{i}n\theta_b)],\tag{19.79}$$

其中

$$a_n=\frac{U_n/2}{1+(\tau\omega n)^2},\quad b_n=\frac{-\tau\omega nU_n/2}{1+(\tau\omega n)^2}.\tag{19.80}$$

在公式中令 $t\to\infty$,我们就得到旋转颗粒系统极化电荷分布的定态行为:

$$\sigma(\theta_b,\infty)=U_0+\sum_{n=1}^{\infty}[2a_n\cos(n\theta_b)+2b_n\sin(n\theta)].\tag{19.81}$$

实际上动态电流变效应中可进行测量的量(例如作用于旋转颗粒上的电感应力)就是这种长时间下的渐近性质.

19.3.3 旋转颗粒系统的电能和感应力

参照电能的表达式(19.22)可知,下一步我们要做的工作是由颗粒表面的极化电荷分布来计算电流变液中的电势分布.我们发展的格林函数机理恰好胜任这项工作.把颗粒 a 表面的极化电荷分布和旋转颗粒 b 表面的极化电荷分布代入(19.10)式,完成有关的积分后我们得到电流变液中的电势分布.对于颗粒 a 静止、颗粒 b 匀速旋转的系统,基质中的电势为

$$\Phi_{\mathrm{h}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{b}})=-E_0\mathrm{P}_1(\cos\theta_b)+\sum_{l=1}^{\infty}\frac{H_{l0}^a}{2l+1}\frac{a_a^{l+2}}{r_a^{l+1}}\mathrm{P}_l(\cos\theta_a)$$
$$+\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\widetilde{H}_{l0}^b}{2l+1}\frac{a_b^{l+2}}{r_b^{l+1}}\mathrm{P}_l(\cos\theta_b),\tag{19.82}$$

颗粒 b 中的电势为

$$\Phi_{\mathrm{b}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{b}})=-E_0\mathrm{P}_1(\cos\theta_b)+\sum_{l=1}^{\infty}\frac{H_{l0}^a}{2l+1}\frac{a_a^{l+2}}{r_a^{l+1}}\mathrm{P}_l(\cos\theta_a)$$
$$+\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\widetilde{H}_{l0}^b}{2l+1}\frac{r_b^{l}}{a_b^{l-1}}\mathrm{P}_l(\cos\theta_b).\tag{19.83}$$

如果颗粒之间的距离较大，我们可以忽略颗粒 b 表面电荷的重新分布对颗粒 a 表面电荷的影响，那么颗粒 a 中的电势分布为(19.13)式. $\widetilde{H}_{l0}^{b}$是旋转颗粒表面电荷分布的勒让德展式的系数：

$$\sigma(\theta_b,\infty) = \sum_{l=0}^{\infty}\widetilde{H}_{l0}^{b}\mathrm{P}_l(\cos\theta_b). \tag{19.84}$$

其实，在推导电势表达式(19.82)和(19.83)之前，我们需把(19.81)式中以傅里叶级数形式表示的电荷分布转换成勒让德多项式的形式，在此过程中也就定出了系数 $\widetilde{H}_{l0}^{b}$. 数学并不十分困难，但十分冗长，我们只写出最后的结果：

$$\begin{aligned}
&U_0 + \sum_{n=1}^{\infty}[2a_n\cos(n\theta) + 2b_n\sin(n\theta)] \\
&\quad = U_0 + \sum_{n=0}^{\infty}\{[\eta^e(2n) + W(2n)]\mathrm{P}_{2n}(\cos\theta) \\
&\qquad + [\eta^o(2n+1) + W(2n+1)]\mathrm{P}_{2n+1}(\cos\theta)\}.
\end{aligned} \tag{19.85}$$

(19.85)式中出现的一些新系数的定义列举如下：

$$W(r)=\begin{cases}(2r+1)\cdot 2b_{r+1}(\lambda_{r+1}^{s})^{-1} \\ \quad +\displaystyle\sum_{i=1}^{j_r}2b_{2i-1}(\lambda_{2i-1}^{s})^{-1}\lambda^{s}(2i-1,j_r-i+1), \quad r=2j_r, \\ (2r+1)\cdot 2b_{r+1}(\lambda_{r+1}^{s})^{-1} \\ \quad +\displaystyle\sum_{i=1}^{j_r}2b_{2i}(\lambda_{2i}^{s})^{-1}\lambda^{s}(2i,j_r-i+1), \qquad r=2j_r+1;\end{cases} \tag{19.86}$$

$$\eta^o(2n+1) = \sum_{k=0}^{\infty}2a_{2k+2n+1}(\lambda_{2k+2n+1}^{c})^{-1}\lambda^{c}(2k+2n+1,n), \tag{19.87}$$

$$\eta^e(2n) = \sum_{k=1}^{\infty}2a_{2k+2n}(\lambda_{2k+2n}^{c})^{-1}\lambda^{c}(2k+2n,n); \tag{19.88}$$

$$\lambda_n^c = \frac{(2n+1)!!}{2^{n-1}n!}, \tag{19.89}$$

$$\lambda_n^s = \frac{2^{n+2}(n-1)!}{\pi(2n-3)!!}. \tag{19.90}$$

比较(19.84)和(19.85)式就可以得出系数 $\widetilde{H}_{l0}^b$的表达式：

$$\widetilde{H}_{l0}^b = \begin{cases} U_0, & l = 0, \\ \eta^e(2n) + W(2n), & l = 2n, \\ \eta^o(2n+1) + W(2n+1), & l = 2n+1. \end{cases} \tag{19.91}$$

方程(19.83)等号右边第二项是以颗粒 a 的中心为坐标原点的，对于后面的积分运算很不方便. 为此我们用 $\widetilde{A}_{lm}^b$，$\widetilde{B}_{lm}^b$和 $\widetilde{C}_{lm}^b$分别替代方程(19.7)～(19.10)中的 A_{lm}^b，B_{lm}^b和 C_{lm}^b，可以建立适用于旋转颗粒区域的瑞利恒等式：

$$\widetilde{C}_0^b + \sum_{l=1}^{\infty} \widetilde{C}_{l0}^b r_b^l \mathrm{P}_1(\cos\theta_b) = -E_0 z_b + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{H_{l0}^a}{2l+1} \frac{a_a^{l+2}}{r_a^{l+1}} \mathrm{P}_l(\cos\theta_a)$$
$$+ \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\widetilde{H}_{l0}^b}{2l+1} \frac{r_b^l}{a_b^{l-1}} \mathrm{P}_l(\cos\theta_b), \tag{19.92}$$

其中

$$\widetilde{C}_{l0}^b = \frac{(1/T_l^a + 1)}{[2l+1]a_a^{l-1}} \widetilde{H}_{l0}^a. \tag{19.93}$$

于是颗粒 b 中的电势就改写为

$$\Phi_b(\boldsymbol{r}_a) = \sum_{l=0}^{\infty} \widetilde{C}_{l0}^b r_b^l \mathrm{P}_l(\cos\theta_b). \tag{19.94}$$

把颗粒 b 中的电势(19.94)式代入静电能的公式，利用勒让德多项式的正交性质进行积分，就得到旋转颗粒引起的电能增量：

$$W_b = \frac{1}{8\pi}\int_{\Omega_b} (\epsilon_h - \epsilon_b)\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{E}_0 \mathrm{d}^3x$$
$$= -\frac{1}{8\pi}\widetilde{C}_{1,0}^b(\epsilon_h - \epsilon_b)\Omega_b E_0 = W_{eq}^b \zeta, \tag{19.95}$$

其中

$$\zeta = \widetilde{H}_{1,0}^b / H_{1,0}^b. \tag{19.96}$$

W_{eq}是当颗粒 b 静止时的电能增量：

$$W_{eq}^{b} = -\frac{1}{8\pi}C_{1,0}^{b}(\epsilon_{h} - \epsilon_{b})\Omega_{b}E_{0}. \tag{19.97}$$

颗粒 a 引起的电能增量也很容易计算：

$$W_{eq}^{a} = -\frac{1}{8\pi}C_{1,0}^{a}(\epsilon_{h} - \epsilon_{a})\Omega_{a}E_{0}. \tag{19.98}$$

电能表达式中只有系数 $\widetilde{H}_{1,0}^{b}$，因此我们要较仔细地加以分析. 用有关的系数代入 $\eta^{o}(2n+1)$和 $W(2n+1)$的表达式中，仔细地整理后得到

$$\widetilde{H}_{1,0}^{b} = \frac{-6\tau\omega}{1+(2\tau\omega)^{2}}(\lambda_{2}^{s})^{-1}\sum_{n=1}^{\infty}H_{2n,0}^{b}G_{e}(2n,1) + \sum_{n=0}^{\infty}V(2n+1)H_{2n+1}^{b}, \tag{19.99}$$

其中

$$V(2n+1) = \sum_{k=0}^{n}\frac{\lambda^{c}(2k+1,0)}{1+[\tau\omega(2k+1)]^{2}}(\lambda_{2k+1}^{c})^{-1}G_{o}(2n+1,k). \tag{19.100}$$

$\widetilde{H}_{1,0}^{b}$随角速度增大而单调下降，因此作用在旋转颗粒上的感应力也随角速度的增大而下降.

对于含静止颗粒的悬浮体，能量表达式中只出现偶极子项，多极子是通过和偶极子的耦合才影响系统的电能的. 对于旋转颗粒，电能直接依赖于平衡极化分布时的多极子项，因此提供了一种通过测量旋转颗粒的电能来测定颗粒表面极化电荷分布的方法.

对于由两个同样的颗粒组成的系统，一阶近似下系数 $B_{1,0}^{b}$有简洁的解析公式(19.21). 于是我们也得到了(19.95)式中系数 ζ 的有用近似公式：

$$\zeta_{1} = \frac{1}{1+(\tau\omega)^{2}}. \tag{19.101}$$

以上的公式与颗粒中心连线的矢量无关，因此旋转颗粒上感应力的主项 $\boldsymbol{F}_{rt}^{(1)}$和静止颗粒感应力的主项 $\boldsymbol{F}_{eq}^{(1)}$间有一种简单的关系：

$$F_{rt}^{(1)} = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{1}{1+(\tau\omega)^2}\right]F_{eq}^{(1)}. \tag{19.102}$$

力公式(19.102)有两方面的意义：(1) 根据旋转颗粒的旋转角速度和介质的极化弛豫时间，可以确定作用于旋转颗粒上的电感应力；(2) 通过测量不同角速度下作用于颗粒上的电感应力，可以测定介质的极化弛豫时间.

19.4　悬浮体弱非线性电导性质

在很长一段时间内，人们对于悬浮体的输运性质主要在线性的框架内展开讨论. 如果描述基质和杂质性质的方程(包括运动方程和本构方程)中有非线性方程，那么悬浮体的宏观输运性质就应该是非线性的[22,23,25—32]. 对于悬浮体的电导性质来说，运动方程是线性方程，本构方程则可以是非线性方程. 如果所有的非线性方程都包含线性项，而且非线性项都小于线性项，则把此种悬浮体称做弱非线性悬浮体，反之则称做强非线性悬浮体. 对于弱非线性悬浮体，微扰展开式方法可以把原问题转化为几个类似于线性悬浮体的问题，十分有效[22,11,27].

19.4.1　微扰展开式方法

微扰展开式最初是用来处理非线性振动的. 顾国庆和余建华提出了计算悬浮体非线性电导性质的微扰展开式方法[22,11]. 我们考虑克尔(Kerr)型的电导本构方程：

$$J^{p} = \sigma_{p}E + \chi_{p}|E|^{2}E, \quad 在\ \Omega_{p}\ 区域,\ p = h,i, \tag{19.103}$$

其中 χ_i 和 χ_h 分别是杂质和基质区域中的非线性电导率. 此后我们用上(或下)标 h 标记基质区域中的物理量，杂质区域中的物理量则用上(或下)标 i 表示. 运动方程是流守恒方程与电场的无旋方程. 边界条件还是流连续和势连续的，不过流的表达式是非线性本

构方程(19.103). 把基质的非线性电导率取做展开参量，电势的微扰展开式为

$$\Phi^{p} = \Phi_0^{p} + \chi_h \Phi_1^{p} + \chi_h^2 \Phi_2^{p} + \cdots, \quad 在\ \Omega_p\ 区域. \tag{19.104}$$

为方便讨论，我们记 $\beta = \chi_i/\chi_h$ 和 $G = |\boldsymbol{E}|^2$. 把势的展开式代入本构方程和运动方程，把展开参量不同幂的系数收集起来就得到微扰势的方程和边界条件. 零级和一级微扰势的方程为

$$\sigma_p \nabla^2 \Phi_0^{p} = 0, \quad 在\ \Omega_p\ 区域,\ p = h, i, \tag{19.105}$$

$$\sigma_i \nabla^2 \Phi_1^{i} + \beta(\nabla \Phi_0^{i} \cdot \nabla G_0^{i} + G_0^{i} \nabla^2 \Phi_0^{i}) = 0, \quad 在\ \Omega_i\ 区域, \tag{19.106}$$

$$\sigma_h \nabla^2 \Phi_1^{h} + (\nabla \Phi_0^{h} \cdot \nabla G_0^{h} + G_0^{h} \nabla^2 \Phi_0^{h}) = 0, \quad 在\ \Omega_h\ 区域, \tag{19.107}$$

在柱坐标系中边界条件为

$$\Phi_j^{h} = \Phi_j^{i} \Big|_{\partial\Omega_i}, \quad j = 0, 1, \tag{19.108}$$

$$\sigma_h \nabla_r \Phi_0^{h} = \sigma_i \nabla_r \Phi_0^{i} \Big|_{\partial\Omega_i}, \tag{19.109}$$

$$0\sigma_h \nabla_r \Phi_1^{h} + G_0^{h} \nabla_r \Phi_0^{h} = \sigma_i \nabla_r \Phi_1^{i} + \beta G_0^{i} \nabla_r \Phi_0^{i} \Big|_{\partial\Omega_i}. \tag{19.110}$$

19.4.2 微扰势的解析表达式

我们用微扰展开式来求解圆柱形杂质问题. 由无穷远处电势的边界条件

$$(\partial/\partial x)\Phi_h(\infty) = -E_0,$$

可以看出无穷远处微扰势的边界条件为

$$\frac{\partial}{\partial x}\Phi_0^{h}(\infty) = -E_0, \quad \frac{\partial}{\partial x}\Phi_j^{h}(\infty) = 0, \quad j = 1, 2, 3, \cdots. \tag{19.111}$$

零阶势的方程和边界条件等同于一个相应的线性问题. 二维线性问题的解是熟知的：

$$\Phi_0^{\mathrm{i}} = -cE_0 r\cos\theta, \tag{19.112}$$

$$\Phi_0^{\mathrm{h}} = -E_0(r + br^{-1})\cos\theta, \tag{19.113}$$

其中 $b=(\sigma_{\mathrm{h}}-\sigma_{\mathrm{i}})/\bar{\sigma}, c=2\sigma_{\mathrm{h}}/\bar{\sigma}, \bar{\sigma}=\sigma_{\mathrm{i}}+\sigma_{\mathrm{h}}$.

一阶势的方程为

$$(\nabla\Phi_0^{\mathrm{h}}\cdot\nabla G_0^{\mathrm{h}} + G_0^{\mathrm{h}}\nabla^2\Phi_0^{\mathrm{h}}) = [(8b^2r^{-5} - 4b^3r^{-7})\cos\theta - 4br^{-3}\cos 3\theta]E_0^3, \tag{19.114}$$

$$\sigma_{\mathrm{i}}\nabla^2\Phi_1^{\mathrm{i}} = 0. \tag{19.115}$$

满足给定边界条件的解为

$$\Phi_1^{\mathrm{h}} = -\left[\left(b_1r^{-1} + b_2r^{-3} - \frac{1}{6}b_3r^{-5}\right)\cos\theta + \left(b_2r^{-3} + \frac{1}{2}br^{-1}\right)\cos 3\theta\right]E_0^3\Big/\sigma_{\mathrm{h}}, \tag{19.116}$$

$$\Phi_1^{\mathrm{i}} = -(b_3r\cos\theta + b_4r^3\cos 3\theta)E_0^3, \tag{19.117}$$

系数见文献[25]. 利用计算机解析推导程序可以依次推出微扰势的解析表达式.

19.4.3　广义朗道公式

对于低浓度的悬浮体,我们可以建立计算非线性电导的公式[22]. 对非线性本构方程取平均有

$$\frac{1}{V}\int_V[\boldsymbol{J} - (\sigma_{\mathrm{h}}\boldsymbol{E} + \chi_{\mathrm{h}}|\boldsymbol{E}|^2\boldsymbol{E} + \eta_{\mathrm{h}}|\boldsymbol{E}|^4\boldsymbol{E} + \cdots)]\mathrm{d}V = \bar{\boldsymbol{J}} + (\sigma_{\mathrm{h}}\bar{\boldsymbol{E}} + \chi_{\mathrm{h}}|\bar{\boldsymbol{E}}|^2\bar{\boldsymbol{E}} + \eta_{\mathrm{h}}|\bar{\boldsymbol{E}}|^4\bar{\boldsymbol{E}} + \cdots), \tag{19.118}$$

其中 V 是悬浮体的体积,$\bar{\boldsymbol{J}}$ 和 $\bar{\boldsymbol{E}}$ 分别为电流和电场的平均,η_{h} 为 5 阶电导率. 如果基质和杂质都有形式为 $\boldsymbol{J}=\chi|\boldsymbol{E}|^n\boldsymbol{E}$ 的本构方程,那么系统的有效本构方程也有同样的形式. 当基质和杂质都有克尔型的本构方程,而且微扰展开式可以应用时,悬浮体电导的有效本构方程都应该具有如下的形式:

$$\bar{\boldsymbol{J}} = \sigma^*\bar{\boldsymbol{E}} + \chi^*|\bar{\boldsymbol{E}}|^2\bar{\boldsymbol{E}} + \eta^*|\bar{\boldsymbol{E}}|^4\bar{\boldsymbol{E}} + \cdots. \tag{19.119}$$

由于基质区域中方程(19.118)等号左边的被积函数为零,我们有广义朗道公式:

$$\frac{1}{V}\int_{\Omega_i}\left[(\sigma_i-\sigma_h)\boldsymbol{E}+(\chi_i-\chi_h)|\boldsymbol{E}|^2\boldsymbol{E}+(\eta_i-\eta_h)|\boldsymbol{E}|^4\boldsymbol{E}+\cdots\right]\mathrm{d}V$$
$$=(\sigma^*-\sigma_h)\overline{\boldsymbol{E}}+(\chi^*-\chi_h)|\overline{\boldsymbol{E}}|^2\overline{\boldsymbol{E}}+(\eta^*-\eta_h)|\overline{\boldsymbol{E}}|^4\overline{\boldsymbol{E}}+\cdots. \tag{19.120}$$

把微扰势的解析表达式代入上式,积分后得到计算非线性有效电导率的公式:

$$\sigma^* = \sigma_h + 2\sigma_h\rho_i\frac{\sigma_i-\sigma_h}{\sigma_i+\sigma_h}, \tag{19.121}$$

$$\chi^* = \chi_h + \rho_i[(\sigma_i-\sigma_h)\chi_h b_3 + (\chi_i-\chi_h)c^3], \tag{19.122}$$

$$\eta^* = \rho_i\chi_i[(\sigma_i-\sigma_h)\chi_h c_4 + 3(\chi_i-\chi_h)c^2 b_3], \tag{19.123}$$

积分常数的表达式见文献[25].

19.5 非线性瑞利方法

19.5.1 零阶势的瑞利方法

在微扰展开式的基础上,我们可以发展处理悬浮体非线性电导性质的第一性原理方法[27,31]. 把微扰展开式和瑞利方法相结合就可达到这一目的. 这里还是用二维系统来阐述我们的方法.

对于零阶势,基质和杂质区域中的方程都是拉普拉斯方程,所以一阶势的通解为

$$\Phi_0^i(r,\theta) = C_{00} + \sum_{m=1}^{\infty} r^m[C_{0m}^1\sin(m\theta) + C_{0m}^2\cos(m\theta)], \tag{19.124}$$

$$\Phi_0^h(r,\theta) = A_{00} + \sum_{m=1}^{\infty}[r^m(A_{0m}^1\sin(m\theta) + A_{0m}^2\cos(m\theta)) + r^{-m}(B_{0m}^1\sin(m\theta) + B_{0m}^2\cos(m\theta))], \tag{19.125}$$

式中未知系数 A_{0m}^q, B_{0m}^q和 C_{0m}^q的上标 q($q=1,2$)用来区分正弦($q=$

1)和余弦($q=2$)基函数. 系数的第一个下标表示微扰的阶,第二个下标 m 用来区分不同的基函数.

我们考虑一个二维系统,在最低阶近似下有

$$B_{01}^2 = -E_0 \Big/ \left(\frac{\sigma_f}{a^2} - \frac{3a^6 (W_4^2)^2}{\sigma_f}\right), \tag{19.126}$$

$$B_{03}^2 = -\frac{a^6 W_4^2}{\sigma_f} B_{01}^2, \tag{19.127}$$

其中 $W_4^2 = 3.130\,85$, $\sigma_f = (\sigma_h + \sigma_i)/(\sigma_h - \sigma_i)$. 数值计算表明这一近似在很宽的浓度区域内都是有效的,而且能明显地揭示颗粒相互作用的效应.

19.5.2　非线性势的瑞利方法

我们可以推广瑞利方法计算非线性势. 一阶势满足泊松方程,所以通解包括两部分:拉普拉斯方程的通解和带源项的特解. 我们把基质和杂质中的特解写为

$$\psi_1^p(r,\theta) = \psi_{10}^p(r) + \sum_{m=1}^{\infty} (\psi_{1m}^{p1}(r)\sin(m\theta) + \psi_{im}^{p2}(r)\cos(m\theta))$$
$$(\text{在 } \Omega_p \text{ 区域}, \quad \mathrm{p} = \mathrm{h,i}). \tag{19.128}$$

把零阶势的结果 Φ_0^i 和 Φ_0^h 代入(19.106)和(19.107)式,可以求出泊松方程的特解. 计算表明 $\psi_{1m}^{iq}(r)$ 和 $\psi_{1m}^{hq}(r)$ ($q=1$ 或 2)是 r 的多项式. 由于式子很长,我们在此不给出,利用计算机解析运算程序可以方便地得到. 杂质和基质区域中一阶势的通解分别为

$$\Phi_1^i(r,\theta) = C_{10} + \psi_{10}^i(r) + \sum_{m=1}^{\infty} [(r^m C_{1m}^1 + \psi_{1m}^{i1}(r)\sin(m\theta))$$
$$+ (r^m C_{1m}^2 + \psi_{1m}^{i2}(r))\cos(m\theta)], \tag{19.129}$$

$$\Phi_1^h(r,\theta) = A_{10} + \psi_{10}^h(r) + \sum_{m=1}^{\infty} [(r^m A_{1m}^1 + r^{-m} B_{1m}^1$$
$$+ \psi_{1m}^{h1}(r))\sin(m\theta) + (r^m A_{1m}^2 + r^{-m} B_{1m}^2$$
$$+ \psi_{1m}^{h2}(r))\cos(m\theta)]. \tag{19.130}$$

把边界条件用于一阶势,就得到未知系数间的下列关系:

$$B_{1m}^{q} = [(\sigma_{h} - \sigma_{i})a^{2m}A_{1m}^{q} + a^{m}\sigma_{i}X_{1m}^{q} - a^{m}(J_{1m}^{q}a/m)]/(\sigma_{h} + \sigma_{i}), \tag{19.131}$$

$$C_{1m}^{q} = [2\sigma_{h}A_{1m}^{q} - \sigma_{h}X_{1m}^{q}/a^{m} - J_{1m}^{q}a^{1-m}/m]/(\sigma_{h} + \sigma_{i}), \tag{19.132}$$

其中函数 X_{1m}^{q}和 J_{1m}^{q}分别满足

$$X_{1m}^{q} = \psi_{1m}^{hq}(a) - \psi_{1m}^{iq}(a), \tag{19.133}$$

$$[\sigma_{h}\nabla_{r}\psi_{1}^{h} + G_{0}^{h}\nabla_{r}\Phi_{0}^{h} - \sigma_{i}\nabla_{r}\psi_{1}^{i} - \beta G_{0}^{i}\nabla\Phi_{0}^{i}]\Big|_{r=a} = J_{10} + \sum_{m=1}^{\infty}[J_{1m}^{1}\sin(m\theta) + J_{1m}^{2}\cos(m\theta)]. \tag{19.134}$$

对于方点阵和所取的外场,带上标 1 的系数全为零.用叠加原理我们可以建立一阶势的瑞利恒等式:

$$A_{10} + \sum_{m=1}^{\infty}r^{m}[A_{1m}^{1}\sin(m\theta) + A_{1m}^{2}\cos(m\theta)] = \sum_{\gamma=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}r_{\gamma}^{-m}[B_{1m}^{1}\sin(m\theta_{\gamma}) + B_{1m}^{2}\cos(m\theta_{\gamma})]. \tag{19.135}$$

只要把系数 A_{1m}^{q}和 B_{1m}^{q}的第一个下标 1 改为下标 j,就得到第 j 阶势的瑞利恒等式.

在一阶势的通解中保留前几个模,以保持与零阶势相一致.用瑞利恒等式来确定剩下的未知系数.计算结果为

$$A_{13}^{2} = \frac{-a^{2}W_{4}^{2}}{\sigma_{h} + \sigma_{i}}[(\sigma_{h} - \sigma_{i})A_{11}^{2} + \sigma_{i}X_{11}^{2}/a - J_{11}^{2}], \tag{19.136}$$

$$A_{11}^{2} = 3W_{4}^{2}[a^{7}W_{4}^{2}(\sigma_{h} - \sigma_{i})(\sigma_{i}X_{11}^{2} - aJ_{11}^{2} - a^{3}(\sigma_{h} + \sigma_{i})(\sigma_{i}X_{13} - aJ_{13}^{2}/3))] \times [(\sigma_{h} + \sigma_{i})^{2} - 3a^{8}(W_{4}^{2})^{2}(\sigma_{h} - \sigma_{i})^{2}]. \tag{19.137}$$

19.5.3 非线性有效电导率的一般公式

广义朗道公式只适用于计算低浓度悬浮体的非线性电导. 要研究颗粒相互作用对非线性电导的影响,我们需要建立适用于整个浓度区域的非线性电导公式[27].

对电导的非线性本构方程取平均,得

$$\langle \boldsymbol{J} \rangle = \langle \sigma \boldsymbol{E} + \chi |\boldsymbol{E}|^2 \boldsymbol{E} \rangle. \tag{19.138}$$

我们也可以写出平均电场和平均电流之间的有效本构关系:

$$\langle \boldsymbol{J} \rangle = \sigma^* \langle \boldsymbol{E} \rangle + \chi^* \langle |\boldsymbol{E}|^2 \boldsymbol{E} \rangle + \eta^* \langle |\boldsymbol{E}|^4 \boldsymbol{E} \rangle + \cdots. \tag{19.139}$$

把方程(19.138)和(19.139)合起来得

$$\langle \sigma \boldsymbol{E} + \chi |\boldsymbol{E}|^2 \boldsymbol{E} \rangle = \sigma^* \langle \boldsymbol{E} \rangle + \chi^* \langle |\boldsymbol{E}|^2 \boldsymbol{E} \rangle + \eta^* \langle |\boldsymbol{E}|^4 \boldsymbol{E} \rangle + \cdots. \tag{19.140}$$

考查微扰展开式可知微扰势和外加场间有如下的关系[22]:

$$\Phi_j^{\mathrm{p}} \propto E_0^{2j+1}, \quad \mathrm{p} = \mathrm{i}, \mathrm{h}. \tag{19.141}$$

关系式(19.140)必须对任意的外加场都成立,因此 $\boldsymbol{E}_0$ 的不同幂的系数应该分别为零,于是就建立了有效电导率的公式[27]. 我们只写出线性和三阶有效电导率的公式. 它们是:

$$\sigma^* = \sigma_{\mathrm{h}} + (\sigma_{\mathrm{i}} - \sigma_{\mathrm{h}}) \langle \nabla_x \Phi_0 \rangle_{\mathrm{i}} / \langle \nabla_x \Phi_0 \rangle, \tag{19.142}$$

$$\begin{aligned} \chi^* \langle (\nabla \Phi_0)^2 \nabla_x \Phi_0 \rangle = \chi_{\mathrm{h}} &+ (\sigma_{\mathrm{i}} - \sigma_{\mathrm{h}}) \chi_{\mathrm{h}} \langle \nabla_x \Phi_1 \rangle_{\mathrm{i}} \\ &+ (\chi_{\mathrm{i}} - \chi_{\mathrm{h}}) \langle (\nabla \Phi_0)^2 \nabla_x \Phi_0 \rangle_{\mathrm{i}} \\ &+ (\sigma_{\mathrm{h}} - \sigma^*) \chi_{\mathrm{h}} \langle \nabla_x \Phi_1 \rangle, \end{aligned} \tag{19.143}$$

式中 $\langle \cdots \rangle_{\mathrm{i}}$ 表示杂质区域的平均.

由于基函数的正交性质,杂质区域上的积分十分简单. 几个有用的积分如下:

$$\langle \nabla_x \Phi_0 \rangle_{\mathrm{i}} = C_{01}^2 \rho_{\mathrm{i}}, \tag{19.144}$$

$$\langle \nabla_x \Phi_1 \rangle_{\mathrm{i}} = \rho_{\mathrm{i}} [C_{11}^2 + \psi_{11}^{\mathrm{i}2}(a)/a], \tag{19.145}$$

$$\langle (\nabla \Phi_0)^2 \nabla_x \Phi_0 \rangle_{\mathrm{i}} = (C_{01}^2)^3 \rho_{\mathrm{i}}. \tag{19.146}$$

为了计算整个系统上的空间平均，我们考虑电导为 σ^* 和 χ^* 的圆柱形杂质和电导为 σ^h 和 χ^h 的基质的电势问题. 利用前面已经求出的解，经过简单的计算得到

$$\langle \nabla_x \Phi_0 \rangle = -\bar{c}, \tag{19.147}$$

$$\langle (\nabla \Phi_0)^2 \nabla_x \Phi_0 \rangle = -\bar{c}^3, \tag{19.148}$$

$$\langle \nabla_x \Phi_1 \rangle = -\left[1 - 2\bar{b}_0 - \frac{1}{3}\bar{b}_0^3 - (\chi^*/\chi_h)\bar{c}^3\right] \Big/ (\sigma_h + \sigma^*), \tag{19.149}$$

其中 $\bar{b}_0 = (\sigma_h - \sigma^*)/(\sigma_h + \sigma^*)$，$\bar{c} = 2\sigma_h/(\sigma_h + \sigma^*)$. 把方程(19.144)～(19.149)代入方程(19.142)和(19.143)就得到线性和三阶有效电导率的公式.

19.5.4 非线性复合介质的有效介质近似

采用上述计算平均值的方法，我们提出了非线性有效介质近似理论. 线性有效电导率和非线性有效电导率的公式分别为

$$\sigma^* = \sigma_h \frac{(1 - b_0\rho_i)}{(1 + b_0\rho_i)}, \tag{19.150}$$

$$\chi^*/\chi_h = 1 + (\sigma_i - \sigma_h)\frac{b_3\rho_i}{\bar{c}^3} + \left(\frac{\chi_i}{\chi_h} - 1\right)\frac{c^3\rho_i}{\bar{c}^3} + \frac{(\sigma_h - \sigma^*)}{(\sigma_h + \sigma^*)}\frac{\left(1 - 2\bar{b}_0 - \frac{1}{3}\bar{b}_0^3 - \chi^*\bar{c}^3\right)}{\bar{c}^3}. \tag{19.151}$$

我们已经证明，在颗粒浓度足够低，因此颗粒间的相互作用可以忽略时，有效介质近似理论应该自然地回到 19.4.3 小节给出的朗道公式[27].

把线性有效电导率公式(19.150)对颗粒浓度作泰勒展开，并保留到浓度的一次项：

$$\sigma^* \approx \sigma_h + 2\sigma_h\rho_i \frac{\sigma_i - \sigma_h}{\sigma_i + \sigma_h}, \tag{19.152}$$

可得到正确的低颗粒浓度极限.

从(19.151)式中解出 χ^*，得

$$\frac{\chi^*}{\chi_h}=\frac{1+(\sigma_i-\sigma_h)\dfrac{b_3\rho_i}{\bar{c}^3}+\left(\dfrac{\chi_i}{\chi_h}-1\right)\dfrac{c^3\rho_i}{\bar{c}^3}+\bar{b}_0\dfrac{(1-2\bar{b}_0-\bar{b}_0^3/3)}{\bar{c}^3}}{1+\bar{b}_0}. \tag{19.153}$$

把上带横线的系数作泰勒展开，并保留到颗粒浓度的一次项，我们有

$$\bar{b}_0\approx b_0\rho_i, \tag{19.154}$$

$$1/\bar{c}^3\approx 1-3b_0\rho_i, \tag{19.155}$$

$$\bar{b}_0^3=\left(1-2\bar{b}_0-\frac{1}{3}\bar{b}_0^3-\frac{\chi^*}{\chi_h}c^3\right)\Big/(\sigma_h+\sigma^*). \tag{19.156}$$

把以上近似公式代入非线性有效电导率公式(19.153)，同样保留颗粒浓度的零次项和一次项：

$$\begin{aligned}\frac{\chi^*}{\chi_h}&\approx\left[1+(\sigma_i-\sigma_h)b_3\rho_i+\left(\frac{\chi_i}{\chi_h}-1\right)c^3\rho_i\right.\\&\quad\left.+\bar{b}_0\left(1-2\bar{b}_0-\frac{1}{3}\bar{b}_0^3\right)\right]\Big/(1+\bar{b}_0)\\&\approx\left[1+(\sigma_i-\sigma_h)b_3\rho_i+\left(\frac{\chi_i}{\chi_h}-1\right)c^3\rho_i+\bar{b}_0\rho_i\right]\Big/(1+b_0\rho_i)\\&\approx\left[1+(\sigma_i-\sigma_h)b_3\rho_i+\left(\frac{\chi_i}{\chi_h}-1\right)c^3\rho_i+b_0\rho_i\right]-b_0\rho_i\\&\approx 1+\rho_i\left[(\sigma_i-\sigma_h)b_3+\left(\frac{\chi_i}{\chi_h}-1\right)c^3\right].\end{aligned}$$

上式与广义朗道公式(19.122)完全一致. 对(19.153)式所作的泰勒展开表明以上的有效介质近似理论的确具有正确的低颗粒浓度极限.

19.6　悬浮体的统计理论

在颗粒系统解析解的基础上对流和场量作系综平均，也是一

项十分困难的工作.现在已经有了几种计算悬浮体场量系综平均的方法[8,12].下面我们将通过计算悬浮体热导率的第二位力系数来介绍计算悬浮体场量系综平均的方法.

19.6.1 计算热流平均的一般公式

考虑由半径为 a 的颗粒组成的随机悬浮体,颗粒和基质的热导率分别为 k_i 和 k_h.对场量取平均即可得到平均热流梯度

$$\boldsymbol{G}=\lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\int_V \nabla T\mathrm{d}V \tag{19.157}$$

和平均热流

$$\boldsymbol{F}=\lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\int_V k\,\nabla T\mathrm{d}V. \tag{19.158}$$

可以把热流公式中的积分变换为在颗粒区域中的积分,即有

$$\boldsymbol{F}=k_h\boldsymbol{G}+\lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}(k_i-k_h)\int_{V_i}\nabla T\mathrm{d}V. \tag{19.159}$$

引进定义在每个颗粒区域中的记号 $\boldsymbol{S}$:

$$\boldsymbol{S}=(k_i-k_h)\int\nabla T\mathrm{d}V. \tag{19.160}$$

积分区域是所考虑的那个颗粒,$\boldsymbol{S}$ 是颗粒的偶极子强度.对所有颗粒的 $\boldsymbol{S}$ 取平均,记平均值为 $\bar{\boldsymbol{S}}$.于是热流的平均可以改写为

$$\boldsymbol{F}=k_h\boldsymbol{G}+n\bar{\boldsymbol{S}}, \tag{19.161}$$

其中 n 是单位体积中的颗粒数,它和颗粒的体积分数之间的关系为 $c=4\pi a^3n/3$.

我们把坐标原点选在某个参考颗粒的中心.参考颗粒周围有中心在 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots$处的颗粒.$\mathscr{L}=\{\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\}$是除参考颗粒以外的颗粒的位形,$P(\mathscr{L})$是除参考颗粒以外的其他颗粒取 $\mathscr{L}$ 位形的几率密度;$P(\mathscr{L}|O)$是参考颗粒在坐标原点、其他颗粒取 $\mathscr{L}$ 的几率密度.这两个几率密度都是归一化的:

$$\int P(\mathscr{L}|O)\mathrm{d}\mathscr{L}=\int P(\mathscr{L})\mathrm{d}\mathscr{L}=1. \tag{19.162}$$

$\mathrm{d}\mathscr{L}$ 即体积元 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots$. 当 $\mathscr{L}$ 中的元素都和参考颗粒相距很远，由随机性和无长程序的考虑，有

$$P(\mathscr{L}|O) \approx P(\mathscr{L}). \tag{19.163}$$

我们用符号 $\boldsymbol{S}(\mathscr{L})$ 表示 $\mathscr{L}$ 位形环境下参考颗粒的偶极子强度，在此环境下原点的温度梯度记做 $T(\mathscr{L})$. 利用这些随机变量可以把温度梯度和热流的系综平均写为

$$\boldsymbol{G} = \int \nabla T(\mathscr{L})P(\mathscr{L})\mathrm{d}\mathscr{L}, \tag{19.164}$$

$$\boldsymbol{F} = k_\mathrm{h}\boldsymbol{G} + n\int \boldsymbol{S}(\mathscr{L})P(\mathscr{L}|O)\mathrm{d}\mathscr{L}. \tag{19.165}$$

19.6.2 精确到 c^2 的热流计算

1873 年麦克斯韦在不考虑颗粒相互作用的情况下，计算了悬浮体的有效电导率(和热导率的计算等价). 当颗粒浓度很低时，可以把孤立颗粒的偶极子强度 $\boldsymbol{S}_0$ 作为 $\boldsymbol{S}(\mathscr{L})$的近似. 孤立的球形颗粒内外的温度场分布为

$$T(\boldsymbol{x}) = \begin{cases} \left(1 - \dfrac{k_\mathrm{i} - k_\mathrm{h}}{k_\mathrm{i} + 2k_\mathrm{h}} \dfrac{a^3}{|\boldsymbol{x}|^3}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{x}\right), & |\boldsymbol{x}| > a, \\ \dfrac{3k_\mathrm{h}}{k_\mathrm{i} + 2k_\mathrm{h}}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{x}, & |\boldsymbol{x}| \leqslant a, \end{cases} \tag{19.166}$$

温度场表达式中引进的参量为

$$k = \frac{k_\mathrm{i}}{k_\mathrm{h}}, \quad \lambda = \frac{k_\mathrm{i} - k_\mathrm{h}}{k_\mathrm{i} + 2k_\mathrm{h}} = \frac{k-1}{k+2}. \tag{19.167}$$

代入方程(19.160)得到

$$\boldsymbol{S}_0 = \frac{4}{3}\pi a^3 3\lambda k_\mathrm{h}\boldsymbol{G}. \tag{19.168}$$

热流的平均为

$$\boldsymbol{F} = k_\mathrm{h}\boldsymbol{G} + 3\lambda c k_\mathrm{h}\boldsymbol{G}. \tag{19.169}$$

与有效热导率的定义

$$F = k^* G \tag{19.170}$$

相比较，就得到颗粒浓度一阶近似的有效热导率公式：

$$k^* / k_h = 1 + 3\lambda c. \tag{19.171}$$

可以预测，如果我们考虑颗粒之间的二粒子相互作用就可以导出精确到 c^2 的有效热导率. 为此我们把热流平均值的公式(19.165)改写为

$$F = k_h G + 3\lambda c k_h G + n\int[S(\mathscr{L}) - S_0]P(\mathscr{L}|O)\mathrm{d}\mathscr{L}. \tag{19.172}$$

令 $S_1(r)$为位于 r 的第二个颗粒在参考颗粒上产生的附加偶极子强度. 在二粒子相互作用近似下，可以用 $S+S_1(r)$替代 $S(\mathscr{L})$. 于是有

$$F = k_h G + 3\lambda c k_h G + n\int S_1(r)P(r|O)\mathrm{d}r. \tag{19.173}$$

和周期性颗粒系统中的情况一样，也要考虑求和收敛性的问题. 这里采用 Batchelor 的处理方法. 从二粒子相互作用的势场可以推知：

$$S_1(r) = (4/3)\pi a^3 3\lambda k_h \nabla\phi(r) + O(r^{-6}), \tag{19.174}$$

$G+\nabla\phi(r)$是位于 r 的孤立颗粒在原点处产生的温度梯度. 对于大的 r，$P(r|O)\approx P(r)$，因此，以

$$S_1(r)\, P(r|O) - 4\pi a^3 \lambda k_h \nabla\phi(r) P(r)$$

为被积函数的积分显然是收敛的. 把(19.164)式改写为

$$\int[\nabla T(\mathscr{L}) - G]P(\mathscr{L})\mathrm{d}\mathscr{L} = 0. \tag{19.175}$$

结果我们得到如下形式的热流平均值公式，

$$F = k_h G + 3\lambda c k_h G + n\int\{[S(\mathscr{L}) - S_0]P(\mathscr{L}|O) - 4\pi a^3 \lambda k_h[\nabla T(\mathscr{L}) - G]P(\mathscr{L})\}\mathrm{d}\mathscr{L}. \tag{19.176}$$

在二粒子相互作用的近似下，我们有

$$\boldsymbol{F} = k_h \boldsymbol{G} + 3\lambda c k_h \boldsymbol{G} + n\int \{\boldsymbol{S}_1(\boldsymbol{r}) P(\boldsymbol{r}|O) - 4\pi a^3 \lambda k_h \nabla \phi(\boldsymbol{r}) P(\boldsymbol{r})\} \mathrm{d}\boldsymbol{r} + O(c^2). \tag{19.177}$$

19.6.3　几率密度函数

对于数密度为 n 的统计上均匀的颗粒材料，颗粒在 $\boldsymbol{r}$ 处出现的几率密度为

$$P(\boldsymbol{r}) = n. \tag{19.178}$$

几率密度 $P(\boldsymbol{r}|O)$很复杂，它与悬浮体的统计结构有关. 对于由同样的颗粒组成的悬浮体，$P(\boldsymbol{r}|O)$必须满足

$$\begin{cases} P(\boldsymbol{r}|O) = 0, & r \leqslant 2a, \\ P(\boldsymbol{r}|O) \approx n, & r \gg a. \end{cases} \tag{19.179}$$

对于随机的悬浮体，有如下的几率密度：

$$P(\boldsymbol{r}|O) = \begin{cases} 0, & r \leqslant 2a, \\ n, & r > 2a. \end{cases} \tag{19.180}$$

19.6.4　有效热导率

利用前面发展的瑞利方法，我们可以导出二粒子相互作用的温度场分布. 在此基础上不难算得

$$\boldsymbol{S}(\boldsymbol{R}) = \frac{4}{3}\pi a^3 \left[3\lambda_1 k_h \boldsymbol{G} - 3\lambda_1 k_h \sum_{p=3}^{\infty} \left(\frac{a}{R}\right)^p \left(\Xi_p \boldsymbol{G} - \Psi_p \frac{\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{R}}{R^2} \boldsymbol{R} \right) \right], \tag{19.181}$$

式中出现的系数分别定义为

$$\lambda_n = n(k-1)/(nk+n+1),$$

$$\Xi_3 = \lambda_1;\ \Xi_4 = \Xi_5 = 0;\ \Xi_6 = -\lambda_1^2;$$

$$\Xi_7 = 0;\ \Xi_8 = -3\lambda_1\lambda_2;\ \Xi_9 = \lambda_1^3;$$

$$\Psi_3 = 3\lambda_1;\ \Psi_4 = \Psi_5 = 0;\ \Psi_6 = 3\lambda_1^2;$$

$$\Psi_7 = 0;\ \Psi_8 = 6\lambda_1\lambda_2;\ \Psi_9 = 9\lambda_1^3.$$

利用孤立颗粒温度场的表达式，得到

$$\boldsymbol{S}(\boldsymbol{R}) = \boldsymbol{S}_0 + \frac{4}{3}\pi a^3 3\lambda k_{\mathrm{h}} \nabla\phi(R) - \frac{4}{3}\pi a^3 \beta k_{\mathrm{h}} \sum_{p=6}^{\infty}\left(\frac{a}{R}\right)^p \cdot \left(\Xi_p \boldsymbol{G} - \Psi_p \frac{\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{R}}{R^2}\boldsymbol{R}\right), \tag{19.182}$$

由于 $r\leqslant 2a$ 时，$P(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{O})=0$，我们自然把(19.177)式的积分区域划分为 $r\leqslant 2a$ 和 $r>2a$ 两部分. 第一部分的贡献很容易计算：

$$-c\int_{r=0}^{2a} 3\lambda k_{\mathrm{h}} \nabla\phi(\boldsymbol{r}) n \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 3\lambda^2 c^3 k_{\mathrm{h}} \boldsymbol{G}; \tag{19.183}$$

利用(19.181)式可以算出第二部分的贡献. 把两部分贡献合起来就得到有效热导率：

$$\frac{k^*}{k_{\mathrm{h}}} = 1 + 3\lambda c + 3\lambda c^2\left(\lambda + \sum_{p=6}^{\infty}\frac{\Psi_p - 3\Xi_p}{(p-3)2^{p-3}}\right)$$
$$= 1 + 3\beta c + c^2\left(3\lambda^2 + \frac{3\lambda^3}{4} + \frac{9\lambda^3}{16}\frac{k+2}{2k+3} + \frac{3\lambda^4}{2^6} + \cdots\right). \tag{19.184}$$

参考文献

[1] Lord Rarleigh. Phil. Mag., 1982, 34: 481

[2] McPhedran R C, McKenzie D R. Proc. R. Soc. A, 1978, 359: 45

[3] Suen W M, Wong S P, Yang G K. J. Phys. D, 1979, 12: 1325

[4] Tao R, Sun J M. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 398

[5] Klingenberg D J. MRS Bulletin, August, 1998, 19

[6] Fu L L, Macedo P B, Resca L. Phys. Rev. B, 1993, 47: 13818

[7] Halsey T C. Science, 1992, 258: 761

[8] Batchelor G K. J. Fluid Mech., 1972, 52: 245

[9] Gerardy J M. Phys. Rev. B, 1982, 25: 4204

[10] Zeng X C, Bergman D J, Xu B M, Stroud D. Phys. Rev. B, 1988, 38: 10971

[11] 余建华，许伯铭，Stroud D. Phys. Rev. B, 1993, 47: 14150

[12] Jeffrey D J. Proc. Soc R. Lond. A, 1973, 335: 355

[13] Jackson J D. Classical Electrodynamics. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1975
[14] Bruggeman D A G. Ann. Phys. (Leipzig), 1935, 24: 636
[15] Bergman D J. J. Phys. C, 1979, 12: 4947
[16] 顾国庆,陶瑞宝.物理学报, 1988, 37: 439; 1988, 37: 582
[17] 顾国庆,陶瑞宝. Phys. Rev. B, 1988, 37: 8612
[18] 顾国庆,陶瑞宝. J. App. Phys., 1988, 64: 2968
[19] 顾国庆,陶瑞宝.中国科学(A辑), 1989, 5: 495
[20] 顾国庆,余建华.物理学报, 1991, 40: 709
[21] 顾国庆,余建华. J. Appl. Phys., 1991, 70: 4476
[22] 顾国庆,余建华. Phys. Rev. B, 1992, 46: 4502; 余建华,顾国庆. Phys. Lett. A, 1992, 168: 313
[23] 余建华,顾国庆. Phys. Rev. B, 1993, 47: 7568
[24] 顾国庆. J. Phys. D, 1993, 26: 1371
[25] 陈戈,车宏安,顾国庆. Commun. Theor. Phys., 1994, 22: 265
[26] 余建华,顾国庆. Phys. Lett. A, 1994, 193: 311
[27] 顾国庆,余建华,汪秉宏. J. Appl. Phys., 1995, 78: 1737
[28] 萧荣汉,余建华,顾国庆. J. Phys. C, 1995, 7: 8785
[29] 顾国庆,余建华. Commun. Theor. Phys., 1997, 27: 359;顾国庆,余建华. J. Phys. D, 1997, 30: 1523
[30] 顾国庆,余建华. Commun. Theor. Phys., 1998, 29: 523
[31] 顾国庆,余建华,许伯铭. Phys. Rev. B, 1998, 58: 3057
[32] 顾国庆,魏恩伯. Chin. Phys., 2000, 9: 464

第 20 章　聚合物溶液中胶体微粒的沉降①

在本书前面的若干章节中，特别是第 2 章讨论胶体体系内颗粒相互作用时，曾引入过在软物质行为中起重要作用的热力学力——排空力(有时也称为熵力或耗尽力)的概念. 在后面的一些章节中，这一概念常常被用于研究软物质的自组织行为. 由于这种作用力是一种热力学效应，理解起来并不直观. 人们往往对能否实际测量这种作用力产生疑问. 本章所要介绍的是一项通过测量胶体微粒在聚合物溶液中的沉降研究，包括排空作用效应在内的胶体颗粒间的相互作用的实验工作.

本章共分 5 节. 20.1 节将介绍这一实验的目的意义和基本构思；20.2 节将通过计算建立起颗粒沉降阻尼与排空势的关系；20.3 节将讲述实验细节；20.4 节将对实验结果进行分析讨论；最后一节给出简要总结.

20.1　引　　言

大分子在非均匀介质中的输运问题是近年来统计物理研究中的一个基本兴趣点. 同时，它也与许多和分离或去除高分子聚合物、DNA 以及其他生物大分子相关的生物技术有密切的联系. 其研究对象包括摄谱、催化和电泳等现象. 在这些过程中，人们通常对大分子在外场作用下通过复杂介质时的平动位移特性感兴

---

① 本章由香港科技大学物理系童彭尔和上海交通大学物理系叶曦撰写. 撰稿人受益于与 B. J. Ackerson 和 L. J. Fetters 的有关合作，并感谢 M. Y. Lin 在中子散射实验方面给予的帮助. 本文曾得到美国航天总署的资助. 文中介绍的工作是撰稿人在美国俄克拉何马州立大学物理系工作时完成的.

趣[1,2]. 许多有趣和重要的非均匀介质(如高分子溶液、凝胶和生物材料)都是黏弹性介质;它们响应外来应力时,既能储存也可以消耗能量. 为弄清楚大分子在这些复杂介质中的输运过程,人们需要了解被输运的大分子的局域结构、介质的空间非均匀特征以及大分子和介质间的相互作用.

当所讨论的大分子是没有形变的实心小球(如高聚物乳胶球)时,这些颗粒的运动主要取决于介质的局域黏弹性。近年来,为了研究高分子溶液、凝胶和生物细胞液的局域黏弹性,人们使用大小与这些非均匀介质的特征长度相当的小颗粒作为探测粒子,并作了许多实验测量. 用来测量介质局域黏弹性的实验方法包括探测粒子本身的热运动[3—8]以及在外场作用下的受迫运动;所用的外场有恒定或振荡的磁场[9,10]、离心力[11]、原子力显微镜探针[12]以及光镊(optical tweezer)[13]等. 虽然,用这些方法能测定一些简单系统的复切变模量 $G^*(\omega)$,但对许多常见复杂系统它们的准确程度不够[11,14,15]. 这些示踪粒子的引入有时能改变介质的局域特性或受到介质的非均匀性影响. 当示踪粒子与介质分子有相互作用时,问题变得更加复杂. 这些错综复杂的影响至今限制了微流变的许多有趣应用.

在本章中,我们将集中研究一个简单情况: 胶体粒子在无吸附高分子聚合物溶液中的沉降问题. 这种高分子聚合物链在溶液中形成一个涨落不定的网状结构[16]. 实验选用的胶粒是碳酸钙($CaCO_3$)颗粒表面上吸附了一层随机分枝的烷基苯磺酸钙(CaSA)表面活性剂的微粒,而高分子聚合物是稳定的直链氢化聚异戊二烯. 胶粒和高分子聚合物都能很好地分散于有机溶剂——癸烷(decane)之中,它们的溶液特性已为先前的一些实验很好地表征. 由于胶粒的形状简单并在沉降过程中保持不变,这样的有机胶体-高分子聚合物混合溶液对我们要进行的研究而言是一个十分理想的系统. 对亚浓聚合物溶液的结构问题,多年来人们进行了大量的研究,对其特点已了解得很清楚[16]. 在实验上,沉降方法是

测量胶粒通过大量高分子聚合物时的长程平均运动.

胶体沉降研究的一个首要问题是要弄清胶粒之间、胶粒与高分子聚合物之间的相互作用如何通过胶粒体积分数 ϕ_c 和高分子聚合物浓度 C_p 来影响胶粒的沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$[17,18](以下我们用下标 c 和 p 来分别表示胶粒和高分子聚合物). 在胶体悬浮液中,高分子聚合物自由链可从两个不同的方面影响 $v_c(\phi_c, C_p)$. 对足够稀薄的胶体悬浮液,由于胶粒彼此相距很远,胶粒间的相互作用可以忽略不计. 在这种情况下,在悬浮液中添加高分子聚合物仅能增加溶液的黏性系数,进而使胶粒体验到更大的摩擦阻力,即 $v_c(\phi_c, C_p)$减小. 此摩擦阻力可用归一化的摩擦系数 $F_c \equiv \eta_c/\eta_0$ 来描述(其中 η_c 是胶粒在高分子聚合物溶液中所"感受"到的局域黏性系数,η_0 是溶剂的黏性系数). 许多年前,de Gennes 和他的合作者[16,19]提出了一个构想: 当胶粒的流体动力学半径 R_h 小于溶液中由高分子聚合物链形成的涨落网格的相关长度 ξ 时,胶粒容易运动,且仅"感受到"溶剂黏性系数 η_0,即 $F_c = 1$. 而当 $R_h \gg \xi$ 时,胶粒的运动受到网孔的限制,此时摩擦系数为 $F_c = \eta_p/\eta_0$(这里 η_p 是高分子聚合物溶液的宏观黏性系数). 在两者转变过程($R_h \approx \xi$)中,F_c 被预定为一个标度函数 $\psi(R_h/\xi)$,此函数只与高分子聚合物浓度 C_p 有关,而与高分子聚合物的分子量 M_p 无关.

在过去的几十年间,许多实验技术被用来测量胶粒在各种高分子聚合物溶液中的输运系数[18—21]. 虽然人们在研究胶粒输运过程方面已取得了一些进展,但由于存在高聚物分子吸附、静电相互作用和一些实验系统的特定影响[20],实验情况十分复杂,至今还没有取得一幅统一的物理图像. 在本实验中,我们在一个已经仔细表征过的胶体-高分子聚合物系统中测量 F_c. 在该系统中,胶粒可视为刚性小球;并且胶粒与高聚物分子间的微观相互作用可被控制为吸引的或排斥的. 因为基本的分子相互作用具有简单形式,实验测量结果可用来检验在高分子溶液中胶体输运的有关理论.

在高浓度胶体-高分子聚合物混合液中,当胶粒间的距离小于

高分子聚合物链尺寸时，高分子链就会从胶粒间的区域中被挤出. 这种排空效应导致一个不平衡的渗透压差，使胶粒相互吸引[22,23]，于是胶粒间的相互作用势 $U(r)$ 成为一个引力势阱. 如果这一引力足够大，在胶体-高分子聚合物混合液中就会发生相分离[24,25]. 这一排空吸引作用能改变胶粒的空间构型，因而增加胶粒的沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$.

最近，我们已用小角度中子散射（small-angle neutron-scattering，简称 SANS）技术研究了本实验所用的胶体-高分子混合液中的排空相互作用[26,27]. 通过匹配溶剂和高分子聚合物的散射密度，我们在足够宽的散射波数 q 的范围内获得了胶粒的空间结构因子 $S_c(q)$. 实验发现由高分子聚合物引起的排空势 $U(r)$ 能很好地描述测量到 $S_c(q)$. 实验表明用高分子聚合物来控制胶粒间相互作用范围和大小是一个非常有效的办法. 有了这些胶粒间相互作用的参数，我们能系统地改变排空引力势的大小，并详细地研究热力学相互作用对沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$ 的影响. 一旦这种影响被弄清楚了，沉降法反过来也能被用来测量胶体悬浮液中粒子间的相互作用.

本章所述的某些实验结果已在参考文献[28]和[29]中作了简明的报道.

20.2　理论计算

如本章引言所提到的那样，在胶体悬浮液中加入自由的高分子聚合物链，可对胶粒沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$ 产生两个相互对立的影响. 一方面，因为在胶体悬浮液中加入高分子聚合物增加混合液的黏性系数，从而降低胶粒的沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$；另一方面，由于存在因高分子聚合物引起的胶粒间的排空吸引力，而使胶粒的沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$ 增大. 幸运的是，在实验中我们可以通过改变胶粒的体积分数 ϕ_c 把这两种影响分开. 对稀薄的胶体悬浮液，胶粒间

的相互作用可以被忽略，这时胶粒的沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$ 就可简化为斯托克斯速度 $v_s(C_p)$，该速度可由平衡离心力和黏性阻力来决定：

$$v_s(C_p) = \frac{2R_h^2 \Delta\rho A}{9\eta_c(C_p)}, \tag{20.1}$$

式中 A 是离心加速度，$\Delta\rho$ 为胶粒密度与溶剂密度之差，R_h 为胶粒的动力学半径，$\eta_c(C_p)$ 是胶粒在高分子聚合物溶液中所感受的局域黏性系数.

对浓胶体悬浮液，胶粒间相互运动可以通过中间的液体产生动力学相互作用. 该相互作用将对胶粒的斯托克斯速度 $v_s(C_p)$ 产生修正[17,30]. 为此，我们可将胶粒的平均沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$ 写成下式[30]：

$$v_c(\phi_c, C_p) = v_s(C_p) f(\phi_c, U), \tag{20.2}$$

其中沉降阻尼函数 $f(\phi_c, U)$ 是 ϕ_c 的单调递减函数，且 $f(0,0)=1$. 另外，$f(\phi_c, U)$ 还与胶粒间的热力学相互作用有关. 一方面，对相互有排斥的胶体系统，排斥作用势 $U(r)$ 将使胶粒不能相互靠拢，因这些胶粒降落所引起的溶剂倒流，将使 $f(\phi_c, U)$ 减小. 另一方面，对相互吸引的胶体系统，吸引力作用势 $U(r)$ 将在一个给定的胶粒周围增加胶粒数. 而这些临时性的胶粒团簇的阻力系数比均匀的悬浮液要小，从而使 $f(\phi_c, U)$ 增加[30].

在胶体和无吸附高分子聚合物的混合系统中，$f(\phi_c, U)$ 通过排空吸引势 $U(r)$ 随高分子聚合物浓度 C_p 变化而变化，排空吸引势由下式给出[23,27]：

$$U(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leqslant \sigma, \\ -\Pi_p(C_p)V_0(r), & \sigma < r \leqslant \sigma + 2R_G, \\ 0, & r > \sigma + 2R_G, \end{cases} \tag{20.3}$$

其中 σ 是胶粒直径，Π_p 为高聚物分子的渗透压，R_G 是高聚物分子的旋转半径. 间距为 r 的两个胶粒之间的互相重叠排空区体积 $V_0(r)$ 由下式[23,27]给出：

$$V_0(r) = \Omega_p\left(\frac{\lambda}{\lambda-1}\right)^3\left[1-\frac{3}{2}\left(\frac{r}{\sigma\lambda}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{\sigma\lambda}\right)^3\right], \quad (20.4)$$

其中 $\Omega_p=(4\pi/3)R_G^3$ 是高聚物分子链所占据的体积，$\lambda=1+2R_G/\sigma$. 上面我们已经假定不存在自由高聚物分子链时胶粒是硬球，排空吸引势已被用来计算二元混合系的相图[24,25]，并且计算结果和近来的一些胶体-高聚物混合系统的相图测定相符合[17,31,32]. 在最近的中子散射实验中[26,27]我们直接测定了胶体-高聚物混合系统的排空相互作用，并验证了在(20.3)式中给出的 $U(r)$ 的函数形式.

由于在沉降过程中胶粒间复杂的多体动力学相互作用，$f(\phi_c,U)$ 的普通函数形式还没有被解出[17,30]. 然而，对低浓度的胶体溶液，Batchelor[33]已得到了 $f(\phi_c,U)$ 的表达式：

$$f(\phi_c,U)\approx 1-\phi_c\left\{5+3\int_2^{+\infty}x[1-g(x)]\mathrm{d}x+\frac{15}{4}\int_2^{+\infty}\frac{g(x)}{x^2}\mathrm{d}x\right\}, \quad (20.5)$$

其中 $x=2r/\sigma$, $g(r)\approx\exp[-U(r)/k_BT]$ 是对分布函数. 由于(20.3)式中的 $U(r)$ 是硬核势加一个排空吸引势 $U_d(r)=-\Pi_p(C_p)V_0(r)$，所以(20.5)式可写成

$$f(\phi_c,U)\approx 1-(K_c+K_p)\phi_c, \quad (20.6)$$

其中

$$K_c = 5+\frac{15}{4}\int_2^{+\infty}\frac{1}{x^2}\mathrm{d}x, \quad (20.7)$$

$$K_p = \int_2^{2\lambda}\left(\frac{15}{4x^2}-3x\right)\left(\mathrm{e}^{-U_d(x)/k_BT}-1\right)\mathrm{d}x. \quad (20.8)$$

在(20.6)式中，K_c 是代表来自刚性胶粒的贡献，K_p 是来源于高聚物分子的贡献，其中高聚物贡献的大小决定于高聚物的浓度 C_p.

用(20.7)式，我们得到 $K_c=6.875$. 当把动力学相互作用的高阶项考虑在内时，对均匀分布、单分散、处于热平衡的刚性球系统，Batchelor[33]得到 $K_c=6.55$. 在这些条件下，人们发现

$$f(\phi_c, U) \approx 1 - K_c\phi_c \approx (1 - \phi_c)^{K_c}, \qquad (20.9)$$

其中第二个等式是经验公式. 在一个很宽的浓度范围内,它能描述胶粒沉降的实验数据[17]. 在一些被很好表征过的胶体悬浮液中,Batchelor 的计算已被验证[17,34,35]. 在(20.8)式中,当排空吸引势 $U_d(r)$较小时,我们可展开几率因子(取一级近似),并通过(20.3),(20.4)及(20.8)式,可得到参量 K_p 的解析式:

$$K_p = \widetilde{P}(C_p)\left(\frac{\lambda}{\lambda-1}\right)^3\left(-\frac{6}{5}\lambda^2 + \frac{63}{8} - \frac{45\ln\lambda}{16\lambda} - \frac{237}{32}\frac{1}{\lambda} + \frac{117}{160}\frac{1}{\lambda^3}\right), \qquad (20.10)$$

其中 $\widetilde{P}(C_p) = \Pi_p(C_p)\omega_p/(k_BT)$是代表由高聚物分子引起的排空吸引势的幅度. 在最近的中子散射实验中,我们已得到的了 $\widetilde{P}$ 与 C_p 的函数关系,同时也获得了 λ 的数值.

另外,我们注意到在(20.8)式中描述由高聚物引起的胶粒相互作用参量 K_p 和标志胶粒间热力学相互作用参量——第二位力系数 A_2,具有同样的几率因子 $\exp[-U_d(r)/k_BT]-1$. 这两个参量的差别仅在于求平均的权重不同. 用位力展开法对胶粒的(部分)结构因子 $S_c(0)$作展开,可得到[36]

$$\frac{1}{S_c(0)} \approx 1 + 2\frac{A_2}{V_c}\phi_c, \qquad (20.11)$$

其中 $V_c = (\pi/6)\sigma^3$ 是胶粒的体积,A_2 是第二位力系数:

$$A_2 = 2\pi\int_0^{+\infty}\left(1 - e^{-U(r)/k_BT}\right)r^2 dr. \qquad (20.12)$$

通过使用(20.3)式的 $U(r)$,我们发现 $A_2/V_c = B_c + B_p$,其中 $B_c = 4$,

$$B_p = \int_2^{2\lambda}\left(\frac{-3x^2}{2}\right)(e^{-U_d(x)/k_BT} - 1)dx = \widetilde{P}(C_p)\left(\frac{\lambda}{\lambda-1}\right)^3\left(4 - \frac{\lambda^3}{2} - \frac{9}{2\lambda} + \frac{1}{\lambda^3}\right). \qquad (20.13)$$

很明显,热力学参数 B_p 和沉降过程中的参数 K_p 起着类似的作用.

20.3　实 验 方 法

本章研究所选用的胶体-高分子聚合物系统已被很好地表征，结果已在其他文章中报告[27]，这里我们仅作一个简要介绍. 我们选用的胶体粒子是一个以 $CaCO_3$ 为核，并在核表面上吸附了一层有随机分枝的 CaSA 表面活性剂的颗粒. 粒子的平均密度为 $\rho \approx 2.0\ g/cm^3$. 胶体试样用有机溶剂癸烷来制备，将其稀释成设定浓度的悬浮液. 然后，试样在加速度为 $10^8\ cm/s^2(10^5\ g)$的条件下，离心 2.5 h，以便去除胶体溶液中的聚集物和灰尘. 最终获得的悬浮液是平均动力学半径为 $R_h = 5$ nm、标准偏差约为 10%的准单分散体[36]. 我们近期的 SANS 测量[27]发现这种胶粒的内核半径为 $R_0 = 2.0$ nm，而吸附的单层表面活性剂厚度也是 $\delta = 2.0$ nm. 因此，胶粒的静止(或质量)半径为 $R_m = R_0 + \delta = 4.0$ nm. 对胶粒结构因子 $S_c(q)$的测量显示出该胶体悬浮液是一个硬球系统[26,27]. 通过用硬球模型对测得的 $S_c(q)$进行拟合，我们获得了散射样品的胶体体积分数 ϕ_c. 这些 ϕ_c 的数值及它们的线性外推值被用来确定本实验中的沉降试样的体积分数.

本实验中所使用的高聚物是聚乙烯-丙烯大分子(polyethylene-propylene，简称 PEP)，它是通过阳离子聚合法合成得到的直链高聚物分子. 为了了解高聚物分子吸附的影响，我们还使用了其链一端有吸附官能团(tertiary amine group)的衍生物(amine-PEP). PEP 和它们的衍生物 amine-PEP 都是标准的高聚物分子($M_w/M_n < 1.1$)，其特性以前已用不同的实验方法很好地表征过[37-39]. 癸烷被选为溶剂是因为它对所用的胶粒和高聚物都是很好的溶剂，它的密度为 $\rho_s = 0.73\ g/cm^3$，在 25 ℃时的黏性系数 $\eta_0 = 0.838 \times 10^{-2}$ p①. 最近的散射实验[40,41]表明 amine-PEP 和

① p 是黏度单位"泊"的单位符号. 1 p=1 Pa・s.

PEP 分子在纯癸烷溶液中的表现一样. 文献[36,40,42]指出 PEP 的分子链不会吸附到胶粒表面,而 amine-PEP 分子链的极性端与胶粒的极性核相互吸引,使得一部分 amine-PEP 分子链处于吸附态,但还有一部分 amine-PEP 在溶液中处于自由态. 由于一层环绕胶粒核的单层表面活性剂分子的存在,高聚物分子对胶粒的吸附较弱,实验发现一个胶粒一般只有一条吸附的高聚物分子链[40,42]. Davidson 等人[39]曾用毛细管黏度计对本试验所用的高聚物溶液的黏性系数进行过测定. 结果发现溶液相对黏性系数可用下式很好地描述:

$$\eta_p/\eta_0 = 1 + [\eta]C_p + k_H([\eta]C_p)^2, \qquad (20.14)$$

其中$[\eta]=2.05\times10^{-2} M_p^{0.73}$ cm^3/g,比例常数 $k_H=0.35$.

因为实验中所用的胶粒非常小,所以在地球重力的作用下观测不到粒子的沉降. 为了加快胶粒的下沉速度,我们采用离心加速的方法来作沉降实验. 本实验是在带有 SW-40TI 摆式吊桶转架的 Beckman L8-70M 型超速离心机上完成的;试样管的横截面积为 14 mm×95 mm(直径×高度),从试管的中间点到旋转轴的距离为 $\bar{r}=11.3$ cm. 所有样品的沉降实验都是在相同的旋转速率 $f=$ 35 000 rpm 下进行的,时间为 4~12 h,运转时间的长短取决于样品的黏性系数. 相应的离心加速度 $A=(2\pi f)^2\bar{r}\approx 1.5\times 10^8$ cm/s^2(1.5×10^5 g),这足以使胶粒向试管低部沉降 1~5 cm. 离心沉降后,在原来均匀的液体中可用肉眼观察到一个清晰的界面. 这个界面把溶液分为上下两部分: 上部是清晰的溶剂部分,下部为深棕色的胶粒富有区. 界面的移动距离 h 是通过一台由千分尺控制、并可在垂直方向移动的低倍显微镜测得的. 由于胶粒本身大小的多分散性和浓度梯度等原因,在溶剂和体悬浮液之间的界面会有一定的宽度,其典型值是 0.5 mm,它比界面的移动距离 h 小很多(<5%).

胶粒的沉降速度通过 $v_c(\phi_c, C_p)=h/t$ 获得(这里的 t 是离心时间). 另外,通过改变离心机的旋转速率 f 和离心时间 t,我们已证

实界面移动距离 h 正比于f^2t，这与理论预计相吻合. 在实验中，我们在不同的 ϕ_c 和 C_p 条件下测量沉降速度 $v_c(\phi_c,C_p)$，所有的测量都是在 22 ℃下进行的. 为了减少实验中的系统误差，我们通过速度比，即 $v_c(0,C_p)/v_c(\phi_c,C_p)$，来标度实验数据.

需要指出的是，在离心过程中虽然混合液中实际的胶体浓度在局部发生变化，但这并不影响对 $v_c(\phi_c,C_p)$的测量精度. 这是因为胶体浓度变化仅发生在试管的底部，而 $v_c(\phi_c,C_p)$是由远离试管底部的沉降界面位置来决定的. 为了验证上面的观点，我们在相同的离心旋转速率($f=35\ 000$ rpm)、不同的离心时间 t 下测量了同一样品的 $v_c(\phi_c,C_p)$，其界面移动距离 h 在 1～5 cm 之间变化(因而实际的胶体浓度也随之变化)，但最后我们发现在不同时间 t 下测得的沉降速度 $v_c(\phi_c,C_p)=h/t$ 是完全相同的.(当胶粒体积分数 $\phi_c>0.26$(该浓度超出了我们的实验范围)时，粒子间的相互作用可使 h 与 t 变为非线性关系[17].)在实验中，我们选定离心时间使得界面移动距离 h 落在 1～2 cm 之间. 这样的距离既能使测量的沉降速度 $v_c(\phi_c,C_p)$有足够的精确度($\delta h/h<5\%$)，同时，又使胶体浓度在离心过程中改变得很小(≈1 cm/9 cm).

另外，因为我们所用的高聚物 PEP 的密度(0.856 g/cm^3)和溶剂癸烷的密度(0.73 g/cm^3)很接近，所以高聚物分子本身在离心过程中的沉降可以忽略不计. 为了进一步验证这个推测，我们对不同浓度的纯 PEP 溶液试样进行了离心操作，然后在液面的垂直方向上射入一束氦-氖(He-Ne)激光. 如果 PEP 分子在溶液中沉降，溶液样品的上部(无 PEP)和下部(多 PEP)的散射光强度就会不同，因而可以很容易地用肉眼观察到沿着光束方向散射光强度会有一个陡然的变化. 我们的确在分子量 $M_p=1\times10^6$(具有该分子量的 PEP 没有被采用)的溶液中看到了这一现象. 然而，对本实验中所用的高聚物溶液，我们未看到突然的散射光强度变化. 这表明在低分子量的溶液中没有明显的高聚物沉降.

为测量亚浓高聚物溶液的相关长度 ξ，我们在美国国家标准局

的 NG-7 型 SANS 仪上，对纯的 PEP 氘化癸烷溶液进行了 SANS 实验. 散射实验是在室温下进行的. 入射中子波长 $\lambda_0 = 5.00 \pm 0.35$ Å，可用的波数范围为 0.01 Å$^{-1} \leqslant q \leqslant 0.142$ Å^{-1}. 中子散射波数定义为 $q = (4\pi/\lambda_0)\sin(\theta/2)$（其中 θ 是散射角）. 中子散射的试样管是用石英做成的，样品厚度为 1 cm. 原始的散射强度 $I(q)$（计数/小时）通过一个二维探测器测得. 最后，用一个标准程序和散射标准样品将散射强度数据规范化.

20.4 结果和讨论

20.4.1 稀薄胶体悬浮液中的沉降

首先，我们讨论稀薄胶体悬浮液中的沉降测量. 在测量过程中，胶体的体积分数固定为 $\phi_c = 0.014$，这是肉眼可观察到界面的最低胶体浓度. 在这些试样中由于胶粒间的相互作用可被忽略不计，添加到胶体悬浮液中的高聚物只能影响每个胶粒所感受的局域黏性系数. 为了减小实验的系统误差，我们用沉降速度比 $v_c(0^+, 0)/v_c(0^+, C_p)$ 来表示实验数据，这里 0^+ 代表最低的胶体浓度 $\phi_c = 0.014$. 从(20.1)和(20.2)式可发现 $v_c(0^+, 0)/v_c(0^+, C_p)$ 等于约化摩擦系数 $F_c = \eta_c(C_p)/\eta_0$.

图 20.1 是 F_c 作为溶液高分子浓度 C_p 函数的实验曲线. PEP 分子量在图 20.1(a)中是 $M_p = 17\ 500$；在图 20.1(b)中为 $M_p = 26\ 000$. 开始时，F_c 随 C_p 线性增加直到接近 $\tilde{C}_p \approx 0.075$ g/cm^3，然后快速变大. 实线是由 Davidson 等人测量到的高分子溶液的黏性系数（见(20.14)式）. 虚线是该黏性系数的线性部分 $\eta_p/\eta_0 = 1 + [\eta]C_p$. 由图 20.1 我们看出，当 $C_p < \tilde{C}_p$ 时，胶粒在高分子溶液中只“感受”到单链黏性系数；而当 $C_p \gg \tilde{C}_p$ 时，胶粒可感受到高分子溶液的宏观黏性系数. 类似的 F_c 曲线在其他分子量的 PEP 溶液中也观察到.

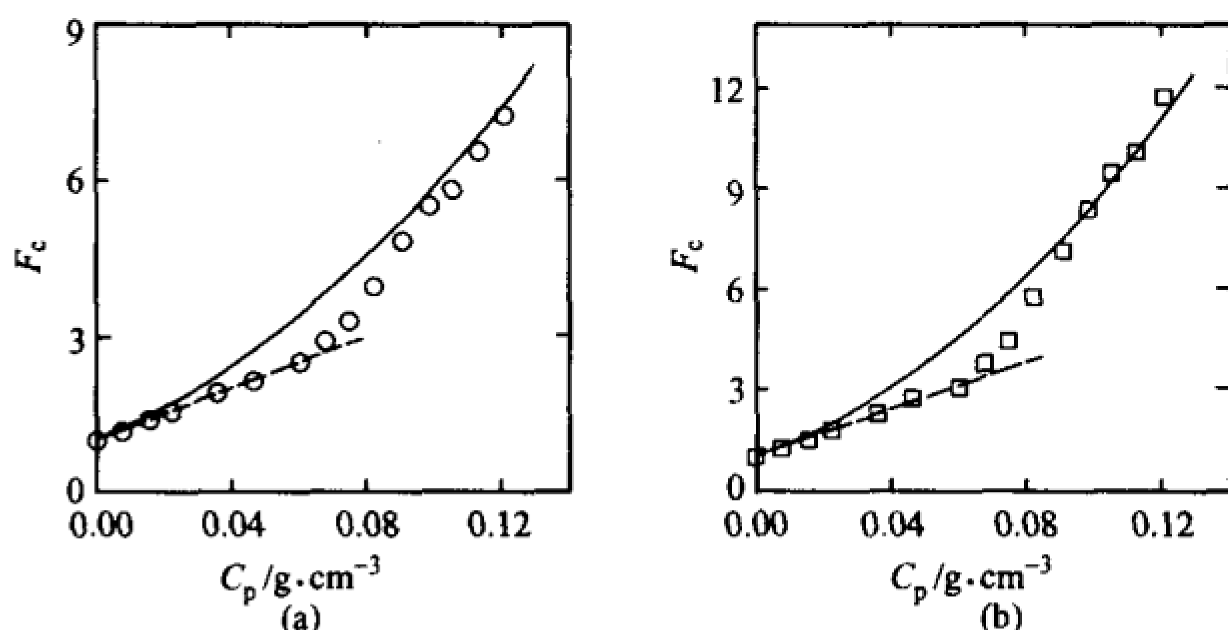


图 20.1　实验测得的 F_c 随 PEP 聚合物浓度 C_p 变化曲线

(a) 聚合物分子量 $M_p=17\ 500$；(b) 聚合物分子量 $M_p=26\ 000$. 实曲线为 Davidson 等人测出的聚合物溶液黏度，虚线为该实验所测黏度的线性部分 $\eta_p/\eta_0=1+[\eta]C_p$.

图 20.2 比较了具有不同分子量的 PEP 溶液的实测摩擦系数 F_c. 虚线表示相应分子量 M_p 的线性黏性系数 $\eta_p/\eta_0=1+[\eta]C_p$，其中 $[\eta]$ 由(20.14)式给出. 图中清楚地显示出 F_c 随 M_p 变化，但

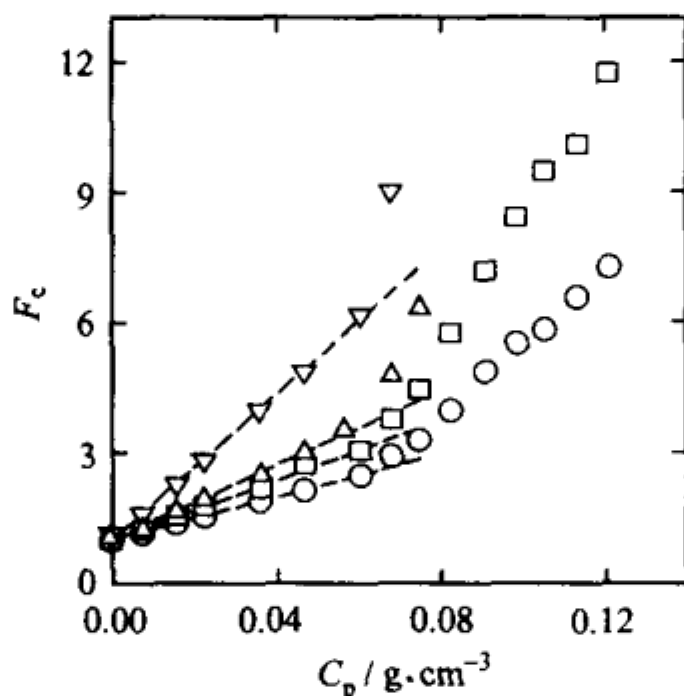


图 20.2　实验测得的 F_c 随四种不同分子量的 PEP 聚合物浓度 C_p 变化曲线

圆圈对应 $M_p=17\ 500$，正方形对应 $M_p=26\ 000$；三角形对应 $M_p=33\ 000$，倒三角形对应 $M_p=88\ 000$. 虚线表示相应 M_p 聚合物溶液黏度的线性部分.

没有呈现出像文献[16,19]中理论所预计的标度形式 $\varphi(R_h/\xi)$. 在高浓度高分子量的溶液中黏性系数随 M_p 的增大而增加得特别快,所以在 12 h 的离心后,我们仍不能在这些溶液中观测到任何胶粒沉降. 图 20.2 数据中的离心时间限制在 12 h 以内. 从图中可看到不论 F_c 随 M_p 的变化多大,临界浓度 $\tilde{C}_p$ 都保持不变. F_c 的转变行为可用一个转换函数来很好地描述,其定义为

$$S_c \equiv \frac{F_c - (1 + [\eta]C_p)}{k_H([\eta]C_p)^2}, \tag{20.15}$$

其中$[\eta]$和 k_H 的数值由(20.14)式给出.

图 20.3 显示了 S_c 作为 C_p 的函数随不同分子量 M_p 的变化情况. 从图 20.3 中可看到,存在一个明确的转变浓度 $\tilde{C}_p \approx 0.075\ g/cm^3$. 低于此浓度胶粒只"感受"到单链的黏性系数($S_c=0$),高于此浓度胶粒感受到溶液的宏观黏性系数($S_c=1$). 图 20.3 中的数据点重叠说明在 $\tilde{C}_p$ 附近的变化的确是一个普适的、与 M_p 无关

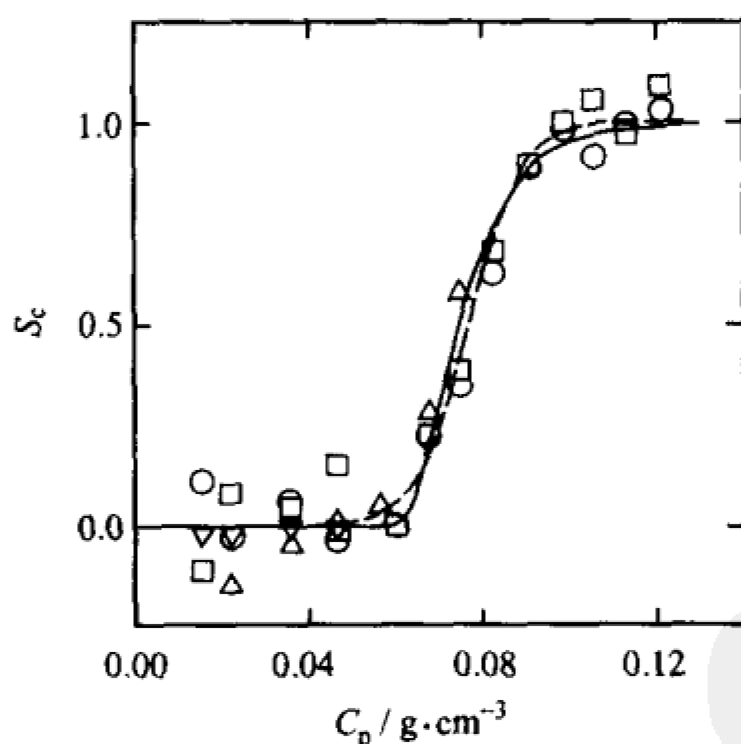


图 20.3 四种不同分子量的 PEP 聚合物的 S_c-C_p 图

圆圈对应 $M_p=17\ 500$,正方形对应 $M_p=26\ 000$,三角形对应 $M_p=33\ 000$,倒三角形对应 $M_p=88\ 000$. 实线为光滑化的阶跃函数 $S_c=[1+\exp((C_0-C_p)/\Delta C)]^{-1}$,其中 $C_0=0.077\ g/cm^3$,$\Delta C=0.006\ g/cm^3$;虚线为延展指数函数 $S_c=\exp[-(C_0/C_p)^\alpha]$,其中 $C_0=0.072\ g/cm^3$,$\alpha=9$.

的转变. 图 20.3 同时也说明 $S_c=0$ 是一个独特的状态,而不是一个转变区域. 如图 20.2 所示的那样,对于不同的 M_p 所测得的 F_c,在小于 $\tilde{C}_p$ 的范围内,直到 $C_p\to 0$ 都是线性函数. 对所有实验试样,我们没有观察到任何迹象表明在非常稀薄的高分子溶液中粒子停止"感受"到高分子链,而只"感受"到溶剂的黏性系数. 事实上,在图 20.3 中的低分子量试样中有一些溶液的 C_p 已低于高分子重叠浓度 C^*.

实验得到的 S_c 曲线能用一个光滑的阶跃函数 $S_c=[1+\exp\{(C_0-C_p)/\Delta C\}]^{-1}$ 来描述($C_0=0.077\ \mathrm{g/cm^3}$, $\Delta C=0.006\ \mathrm{g/cm^3}$),如图 20.3 中的实线所示. 用来表明转变快慢程度的拟合值 ΔC 远远小于拟合的转变临界浓度 C_0. 我们注意到其他函数形式也可用来拟合 S_c. 图 20.3 中的虚线是拟合函数 $S_c=\exp[-(C_0/C_p)^a]$,其中 $C_0=0.072\ \mathrm{g/cm^3}$, $a=9$. 这是一个延展指数函数. 一旦浓度量 C_0 和 C_p 被转换成对应的长度尺寸 R_h 和 ξ,这个函数具有标度形式 $\varphi(R_h/\xi)$. 为了理解 C_0 的物理意义,现在计算在这一浓度下的高分子溶液的相关长度 ξ; ξ 可通过 $\xi\approx R_G(C_p/C^*)^{-3/4}$ 算出[16](其中 $C^*=M_p/[(4\pi/3)R_G^3]$ 是高分子的重叠浓度). 因为 $R_G\approx M_p^{3/5}$,所以 ξ 是 C_p 的递减函数,且与 M_p 无关. 因此,在实验中增加 C_p 等同于减小 ξ. 对于 $M_p=26\ 000$ 的 PEP 高分子,它的 $R_G=8.3\ \mathrm{nm}$[27]. 由此我们得到 $C^*=0.018\ \mathrm{g/cm^3}$. 当 $C_p=C_0$ 时, $\xi\approx 3\ \mathrm{nm}$. 计算得到的相关长度 ξ 非常接近胶粒的流体动力学半径 R_h($R_h=5\ \mathrm{nm}$). 如在 20.3 节中所提到的那样, R_h 大约比粒子的静态(质量)半径 R_m($R_m=4\ \mathrm{nm}$)大 20%.

为进一步验证上述计算,我们用 SANS 技术直接测量在氘化癸烷中纯 PEP 的相关长度 ξ. 在实验中,中子散射强度 $I(q)$ 作为散射波数 q 的函数被记录下来. 实验得到的 $I(q)$ 具有洛伦兹(Lorentz)形式[43,44]:

$$\frac{C_p}{I(q)}\approx 1+\frac{1}{3}(q\xi)^2+\cdots, \tag{20.16}$$

其中数字因子 1/3 的引入是为了使当 $C_p \to 0^+$ 时 ξ 等于 R_G.

图 20.4(a)是 PEP 的散射强度 $C_p/I(q)$-q^2 函数的实验曲线，其中圆圈的浓度为 0.0038 g/cm³、正方形的浓度为 0.063 g/cm³. 图中可见，小 q 区域内的散射数据可用一个线性函数来拟合，这样利用(20.16)式人们就能得到相关长度 ξ. 高浓度的试样线性区较长，这是因为 ξ 减小造成的. 图 20.4(b)显示分子量 $M_p=26\ 000$ 和 33 000 的 PEP 氘化癸烷试样的归一化相关长度 ξ/R_G 对 C_p/C^* 的函数曲线. 实验发现 ξ/R_G 是一个与 M_p 无关而只和 C_p/C^* 有关的普适函数. 图 20.4(b)中的实线为外推得到的幂函数 $\xi/R_G = 0.86(C_p/C^*)^{-3/4}$，此形式在其他高聚物溶液中已得到证实[43,44]. 因此我们的散射测量进一步支持了上面的数值计算.

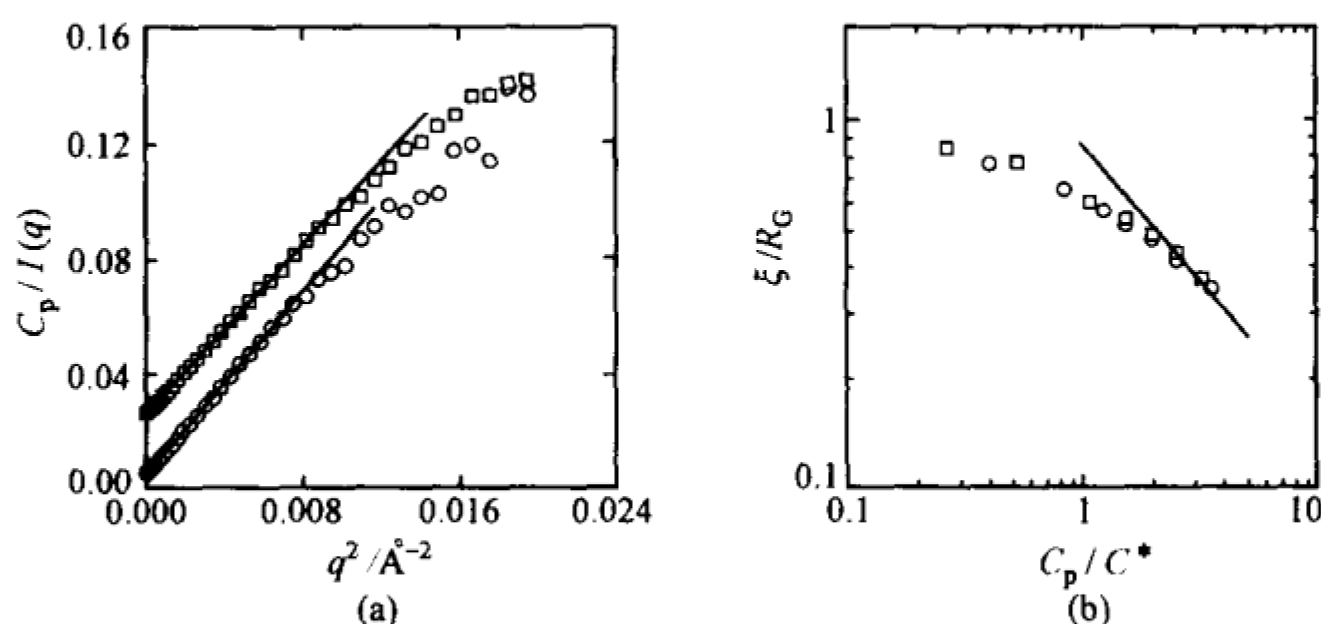


图 20.4 散射测量给出的长度与浓度之间的关系

(a) 浓度 $C_p=0.0038$ g/cm³(圆圈)和 0.063 g/cm³(正方形)下溶于氘化癸烷中的纯 PEP 的 $C_p/I(q)$实验测量值随 q^2 的变化，PEP 分子量为 $M_p=26\ 000$，实线为数据的线性拟合；(b) PEP 氘化癸烷溶液中归一化相关长度 ξ/R_G 随 C_p/C^* 的变化，PEP 的两种分子量分别为 $M_p=26\ 000$(圆圈)和 $M_p=33\ 000$(正方形)，实线示出的是外延幂次律 $\xi/R_G=0.86(C_p/C^*)^{-3/4}$.

通过上面的测量，我们得到下述结论：当 $R_h<\xi$ 时，高聚物溶液中的胶粒只“感受”到单链黏性系数而不是溶剂黏性系数；而当 $R_h \gg \xi$ 时，胶粒“感受”到聚合物溶液的宏观黏性系数. 在转变区，

胶粒的摩擦系数 F_c 没有理论[16,19]所预计的标度形式 $\varphi(R_h/\xi)$；相反，我们发现转变函数 S_c 是一个和分子量 M_p 无关的普适函数，且此函数形式可写为 R_h/ξ 的标度形式. 实验表明在亚浓高聚物溶液中相关长度不能简单地视为一个小于该尺寸就不能看见高聚物分子的"网眼"尺寸.（如果这是真的，当胶粒变得足够小时，它将最终"感受"不到高聚物链的存在.）其实，相关长度应被考虑为一个"链滴"尺寸，在该尺寸内所有的高聚物分子都属于一个相同的分子链[16]. 这一论点有助于解释为什么当胶粒的流体动力学半径 $R_h<\xi$ 时，胶粒只"感受"到单链黏性系数而不是溶剂液黏性系数.

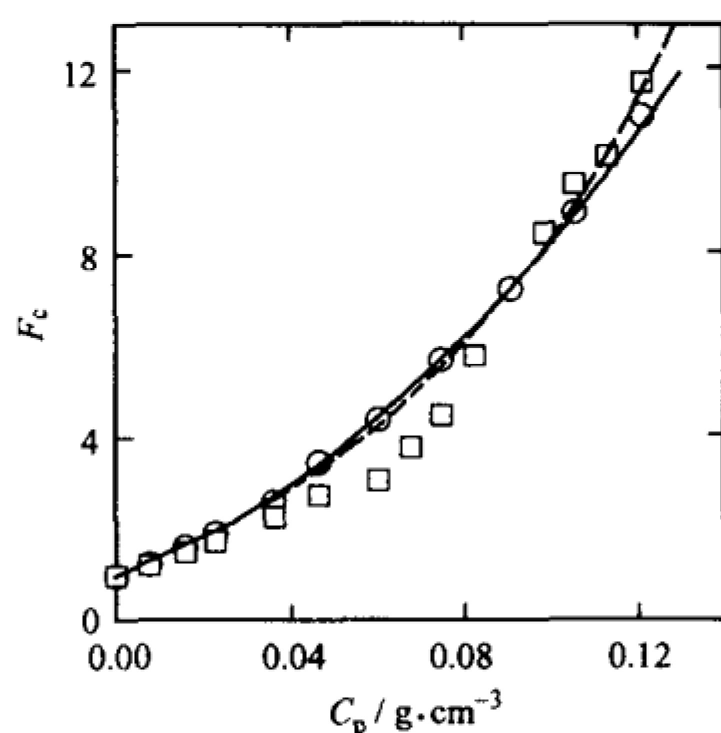


图 20.5　分子量 $M_p=26\ 000$ 的 PEP（正方形）和分子量为 $M_p=25\ 000$ 的 amine-PEP（圆圈）的 F_c 测量值随聚合物浓度 C_p 的变化

实线为聚合物溶液（$M_p=25\ 000$）的黏度，虚线为延展指数函数 $F_c=\exp(\gamma C_p)^v$，其中 $v=3/4$，$\gamma=27.17\ \mathrm{cm^2/g}$.

现在我们讨论高聚物吸附对观测量 F_c 的影响. 图 20.5 比较了在无吸附分子 PEP（$M_p=26\ 000$）与有吸附的 amine-PEP（$M_p=25\ 000$）溶液中测得的 F_c. 从图可见，从较小的 C_p 到 $\tilde{C}_p$，两套数据随 C_p 增加而呈现不同；超过 $\tilde{C}_p$ 以后，两条曲线并成一条（由于在分子量上有细小的差别，两种溶液的黏性系数在高浓度端略有差异）. 图 20.5 显示出 amine-PEP 的 F_c 实验值和高聚物溶液黏性系数（实曲线）重合，这是因为 amine-PEP 链吸附在胶粒表面（一般是一个胶粒上吸附一条链）使胶粒团的有效半径总是大于 R_G. 另外，高分子相关长度 ξ 总是小于 $R_G(C_p/C^*>1)$ 或等于 $R_G(C_p/C^*\leqslant 1)$. 结果是在所有的浓度下胶粒团都会感受到高聚物溶液的黏性系数. 值得注意的是，在实验用的样品中，胶粒和高聚

物分子数比是非常小的(0.015～0.25 之间),因此大多数 amine-PEP 分子链是在溶液中,而不是吸附在胶粒表面上.

在一些文献[18—21]中,F_c 的实验值常用一个延展指数函数 $F_c=\exp(\gamma C_p)^v$ 来拟合. 在图 20.5 中的虚线就是用 $v=3/4$,$\gamma=27.17\ cm^3/g$ 的拟合曲线. 我们发现这个函数只能拟合有吸附的数据点,而不能拟合无吸附的数据点. 很明显这种延展指数函数是对高聚物溶液黏性系数的另一种近似描述. 事实上,Phillies 和 Peczak[45]早已指出许多高聚物溶液的黏性系数可用延展指数函数来描述. 在图 20.5 中我们的拟合进一步证实了他们的发现. 许多实验发现 v 的数值是在 0.55～1 之间,我们的拟合值为 3/4. 一些研究者认为实验得到的 F_c 应具有标度形式. 的确,一旦将 γ^{-1} 定为高分子的重叠浓度 C^*,拟合的延展指数函数就变为简单的指数函数 $F_c=\exp(\gamma C_p)^v=\exp(R_G/\xi)$. 然而,在吸附条件下标度变量是 R_G/ξ,而不是 R_h/ξ.

20.4.2 浓胶体悬浮液中的沉降

在上述的实验中,胶体的体积分数固定为 $\phi_c=0.014$. 现在我们来讨论在高胶体浓度下量 $v_c(\phi_c,0)/v_c(\phi_c,C_p)$ 的变化情况. 图 20.6 展示的是实验得到的 $v_c(\phi_c,0)/v_c(\phi_c,C_p)$ 作为 C_p 的函数,其中胶体浓度 ϕ_c 的变化范围是从 0.014 到 0.146. 对 ϕ_c 高的样品高分子浓度不能再进一步增大,这是因为由无吸附高分子引起的排空吸引作用将导致试样溶液发生相分离. 如图 20.6 所示,在 ϕ_c 高的试样中高分子浓度被限制在 $\tilde{C}_p$(≈0.075 g/cm³)以下,这样胶体颗粒只能"感受"到高聚物溶液的单链黏性系数. 从图 20.6 我们得到两个重要的特性:(1) 对一给定的 C_p 实验得到的 $v_c(\phi_c,0)/v_c(\phi_c,C_p)$ 随着 ϕ_c 的增加而减小,这表明在高浓度试样中排空吸引作用的确引起 $v_c(\phi_c,C_p)$ 的增加. 从实验中还可看到 $v_c(\phi_c,0)/v_c(\phi_c,C_p)$ 是 C_p 的线性函数(虚直线),同时直线的斜率随 ϕ_c 的增加而减小. (2) 对低 ϕ_c 试样实验得到的 $v_c(\phi_c,0)/v_c(\phi_c,C_p)$

与高聚物溶液的线性黏性系数 $1+[\eta]C_p$ 一致(直线). 这一结果验证了我们先前的结论: 在胶体浓度为 $\phi_c=0.014$ 的试样中胶粒间的相互作用可忽略.

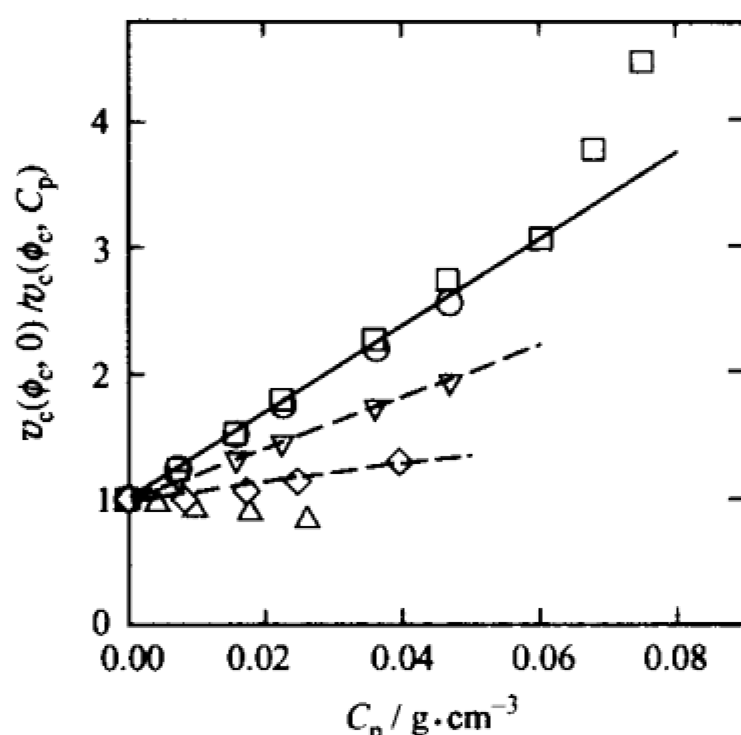


图 20.6　5 种体积分数的混合液样品 $v_c(\phi_c,0)/v_c(\phi_c,C_p)$ 实测值随 C_p 的变化
相应体积分数分别为: $\phi_c=0.014$(正方形), 0.02(圆圈), 0.041(倒三角形), 0.087(菱形)以及 0.146(三角形). PEP 分子量为 $M_p=26\ 000$. 实线示出聚合物溶液的线性黏度, 虚线为数据点的线性拟合.

现来看胶粒沉降速度 $v_c(\phi_c,C_p)$ 在某一给定的 C_p 情况下是如何随 ϕ_c 变化的. 首先, 我们讨论纯胶体悬浮液($C_p=0$)情况. 图 20.7 是在纯胶体悬浮液中测量到的沉降速度比 $v_c(\phi_c,0)/v_c(0^+,0)$ 随 ϕ_c 变化的曲线. 因为实验用的胶粒有一层表面活性剂分子外壳, 我们不知道胶粒确切的平均质量密度, 也不能精确算出它的斯托克斯速度 $v_c(0,0)$. 为此, 我们用 $\phi_c=0.014$(低浓度极限)的胶粒沉降速度 $v_c(0^+,0)$ 来规范所测量的沉降速度 $v_c(\phi_c,0)$. 从(20.2)式中可看出, 在纯胶体悬浮液中测量到的 $v_c(\phi_c,0)/v_c(0^+,0)$ 与 $f(\phi_c;U)$ 成正比. 此时, $f(\phi_c;U)$ 仅代表胶粒间流体动力学相互作用对沉降的影响. 从图 20.7 可看到实验测得的 $v_c(\phi_c,0)/v_c(0^+,0)$ 随 ϕ_c 的增大而快速衰减. 要把实验数据和由(20.9)式算出的刚球模型的计

算结果相比较，需要知道沉降过程中胶粒的半径和与之相对应的体积分数. 实验中所用的带有表面活性剂分子外壳的 $CaCO_3$ 粒子有三个不同的半径：流体动力学半径 R_h ($R_h=5.0$ nm)，静态质量半径 R_m($R_m=4.0$ nm)和有效刚球半径 R_s($R_s=3.85$ nm). 它们是分别通过对胶粒的扩散系数、静态构型因子和(部分)结构因子的测量而获得的[27]. 因为胶粒的表面活性剂分子层是"软"的，所以有效刚球半径 R_s 要小于静态质量半径 R_m. 当胶粒运动时，胶粒表面的活性剂分子层会带动周围的溶剂分子随其一起运动. 因此，流体动力学半径 R_h 应该大于静态质量半径 R_m. 图 20.7 中所用的 ϕ_c 是从测量胶粒的结构因子中获得的，其对应的胶粒半径应为有效刚球半径 R_s.

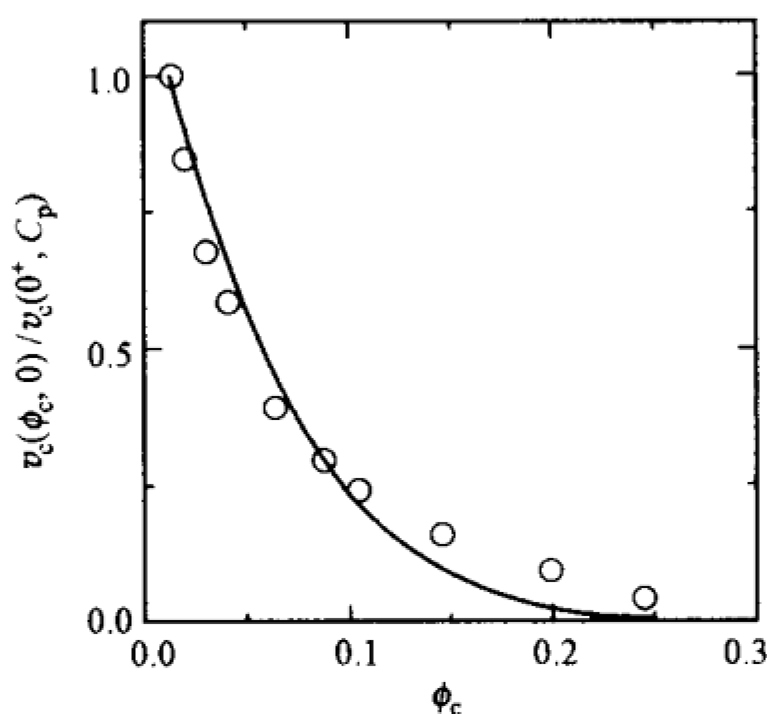


图 20.7 纯胶体样品实测 $v_c(\phi_c,0)/v_c(0^+,0)$ 随 ϕ_c 的变化
实线为硬球系统情况下方程(20.17)的图示.

在沉降过程中描述胶粒大小的相关量应为流体动力学半径 R_h. 通过(20.9)式我们发现

$$\frac{v_c(\phi_c,0)}{v_c(0^+,0)}=\left[\frac{1-(R_h/R_s)^3\phi_c}{1-0.014(R_h/R_s)^3}\right]^{6.55}, \qquad (20.17)$$

其中 $R_h/R_s=1.3$ 是测量得到的值. 图 20.7 中的实曲线是由(20.17)式算出的，它没有任何可调节参量. 可以看出刚球模型在

$\phi_c \leqslant 0.1$ 以下与实验数据吻合得相当好. 在胶体浓度较高时,刚球模型与实验数据有一些小的偏差. 应当指出的是,虽然胶体悬浮液在热力学性质上和刚球系统相似,但它的动力学性质不一定和刚球系统完全相似. 这是由于胶粒的周围有一层表面活性剂分子,使得胶粒流动时的边界条件和刚球不完全一样,进而导致胶粒间的短程动力学相互作用发生改变. 因此,在高浓度(小粒子间距)胶体中 $v_c(\phi_c, 0)$ 发生改变.

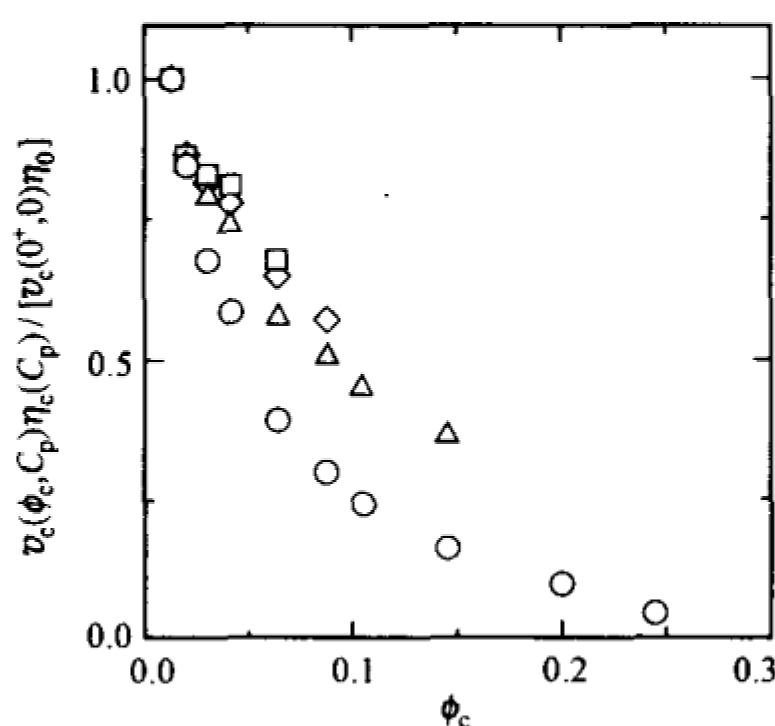


图 20.8　4 种不同高分子浓度下混合液实测 $v_c(\phi_c, C_p)\eta_c(C_p)/[v_c(0^+, 0)\eta_0]$ 随 ϕ_c 的变化

相应浓度 C_p 分别为 0(圆圈),0.024 g/cm^3(三角形),0.037 g/cm^3(菱形),0.049 g/cm^3(正方形). PEP 分子量为 $M_p = 26\ 000$.

图 20.8 展示了当加入无吸附的 PEP 时,$v_c(\phi_c, C_p)$ 是如何随 ϕ_c 变化的. 为了消除因加入高分子而使溶液的黏性系数增加对 $v_c(\phi_c, C_p)$ 带来的影响,我们将实验数据除以 $v_c(0^+, 0)\eta_0/\eta_c(C_p)$ 从而使 $v_c(\phi_c, C_p)$ 归一化(其中 $\eta_c(C_p)/\eta_0 = 1 + [\eta]C_p$ 是高分子溶液黏性系数的线性部分). 从图 20.8 可看到实验得到的 $v_c(\phi_c, C_p)\eta_c(C_p)/[v_c(0^+, 0)\eta_0]$ 在高分子溶液中的衰减要比在纯胶体悬浮液中缓慢. 对于某一给定 ϕ_c,$v_c(\phi_c, C_p)\eta_c(C_p)/[v_c(0^+, 0)\eta_0]$ 随高分子浓度 C_p 而增加. 对胶体浓度较高的样品,这种增加超过

了 100%. 为了把热力学作用(由高分子引起的胶粒间的排空作用)和动力学作用分开,我们定义一个比率

$$\beta_1(\phi_c, C_p) = \frac{v_c(\phi_c, C_p)\eta_c(C_p)}{v_c(\phi_c, 0)\eta_0} \approx [1 - (R_h/R_s)^3\phi_c]^{K_p}$$

$$\approx 1 - K_p(R_h/R_s)^3\phi_c. \tag{20.18}$$

(20.18)式表明 $\beta_1(\phi_c, C_p)$ 是 ϕ_c 的线性函数,其斜率依赖于(20.10)式所示的 $K_p(K_p<0)$.

图 20.9 是在三种不同高分子浓度的胶体和高聚物混合溶液试样中测得的 $\beta_1(\phi_c, C_p)$ 随 ϕ_c 的变化图. 当胶体浓度较小($\phi_c<0.1$)时,实验数据能很好地被线性函数(实线)所描述. 如前所述,在高 ϕ_c 区域由于胶粒的非刚球动力学行为,使得数据偏离线性. 我们注意到图 20.9 中的拟合直线有下面的形式:

$$\beta_1(\phi_c, C_p) = \frac{1 - K_p(R_h/R_s)^3\phi_c}{1 - K_p(R_h/R_s)^3 0.014}$$

$$\approx 1 - K_p(R_h/R_s)^3(\phi_c - 0.014), \tag{20.19}$$

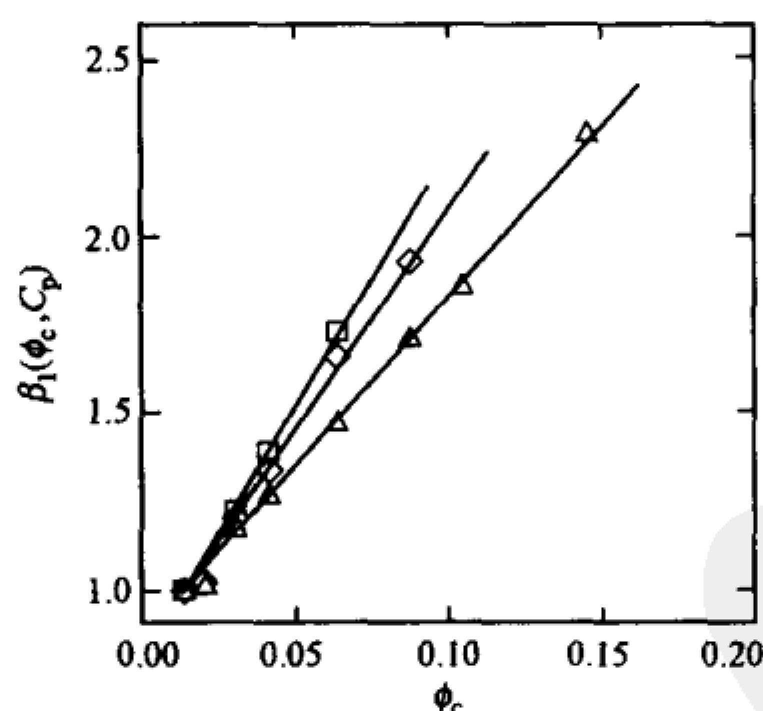


图 20.9 不同高分子浓度混合液样品的 $\beta_1(\phi_c, C_p)$ 随 ϕ_c 的变化

相应浓度 C_p 分别为 0.024 g/cm^3(三角形),0.037 g/cm^3(菱形),0.049 g/cm^3(正方形). 实线为数据的线性拟合.

其截距与(20.18)式有一点不同. 这一微小差别反映了这样一个事

实：在 $\phi_c=0.014$ 的稀胶体悬浮液中，我们没有观察到任何由高分子引起的排空作用. 速度比还可以有另一个类似的展开式：

$$\beta_2(\phi_c,C_p)=\frac{v_c(\phi_c,0)}{v_c(\phi_c,C_p)}\approx\frac{1+[\eta]C_p}{1-K_p(R_h/R_s)^3(\phi_c-0.014)}. \tag{20.20}$$

如图 20.9 所示，实验得到的 $\beta_2(\phi_c,C_p)$ 是 C_p 的线性函数，它的斜率随 ϕ_c 的增大而减小. 图 20.9 中的数据和(20.20)式吻合得很好.

从图 20.9 中拟合直线的斜率，人们就能得到相应的胶体和高聚物混合溶液试样的 K_p. 但斜率法要求对 $\beta_1(\phi_c,C_p)$ 随 ϕ_c 变化作系列测量. 另一种方法是测取每个混合液试样的 $\beta_1(\phi_c,C_p)$，然后用(20.19)式换算来获得 K_p. 用这种方法我们得到了在不同胶体浓度和聚合物浓度下的 K_p，最后的结果都归纳在表 20.1 中. 图 20.10 展示了实验获得的 K_p 随高聚物的有效体积分数 ϕ_p($\phi_p\equiv C_p/C^*$)的变化情况，其中三角形的胶粒浓度为 $\phi_c=0.041$，菱形的胶粒浓度为 $\phi_c=0.087$，正方形的胶粒浓度为 $\phi_c=0.146$. 在图 20.10 中的实曲线是由(20.10)式计算得到的 K_p. 在(20.10)式中有两个表示胶粒间相互作用的参数：一个是由无吸附高分子引起的排空吸引力势幅度 $\tilde{P}(\phi_p)$；另一个是描述排空吸引力势范围的量纲归一量 λ. 我们在近期的中子散射实验中已获得了它们的数值[26,27]. 实验所得的 λ 值为 2.9，它非常接近计算值 $\lambda=1+R_G/R_m=3.07$. 实验测量到的排空势幅度 $\tilde{P}(\phi_p)=-0.054+0.178(\phi_p/a)-0.0245(\phi_p/a)^2$(其中 $a=V_f/V$ 是没有被胶粒和它们的排空作用区占据的自由体积 V_f 与总的试样体积 V 之比). 最近 Lekkerkerker 等人[25]指出，对胶体和高分子聚合物混合液，人们应当用有效高分子体积分数 ϕ_p/a，而不是高分子聚合物的体积分数 ϕ_p 本身来描述胶粒间的排空吸引作用. 然而，在沉降实验中我们发现 K_p 对 ϕ_c 不是很敏感，而且对 $a(\phi_c)$ 也同样不敏感. 如图 20.10 所示，从不同胶体浓度试样中获得的 K_p 都叠合在一条单一的曲线上. 因此，我们用(20.10)式计算 $\tilde{P}(\phi_p)$ 时，取 $a(\phi_c)=1$.

表 20.1 由胶体-聚合物混合液样品测出的沉降结果，其中 K_p 由方程 $K_p(C_p)=(1-\beta_1)/[(1.3)^3(\phi_c-0.014)]$ 得出

样品序号	ϕ_c	$C_p/(g\cdot cm^{-3})$	C_p/C^*	β_1	K_p
1	0.146	0.0042	0.24	1.18	−0.62
2	0.146	0.0097	0.54	1.44	−1.52
3	0.146	0.0178	0.99	1.80	−2.76
4	0.146	0.0260	1.45	2.26	−4.34
5	0.087	0.0081	0.46	1.27	−1.68
6	0.087	0.0172	0.96	1.48	−2.99
7	0.087	0.0247	1.37	1.60	−3.74
8	0.087	0.0396	2.20	0.82	−5.11
9	0.041	0.0077	0.43	1.09	−1.52
10	0.041	0.0159	0.88	1.18	−3.03
11	0.041	0.0227	1.26	1.22	−3.71
12	0.041	0.0364	2.02	1.30	−5.06
13	0.041	0.0473	2.62	1.35	−5.90

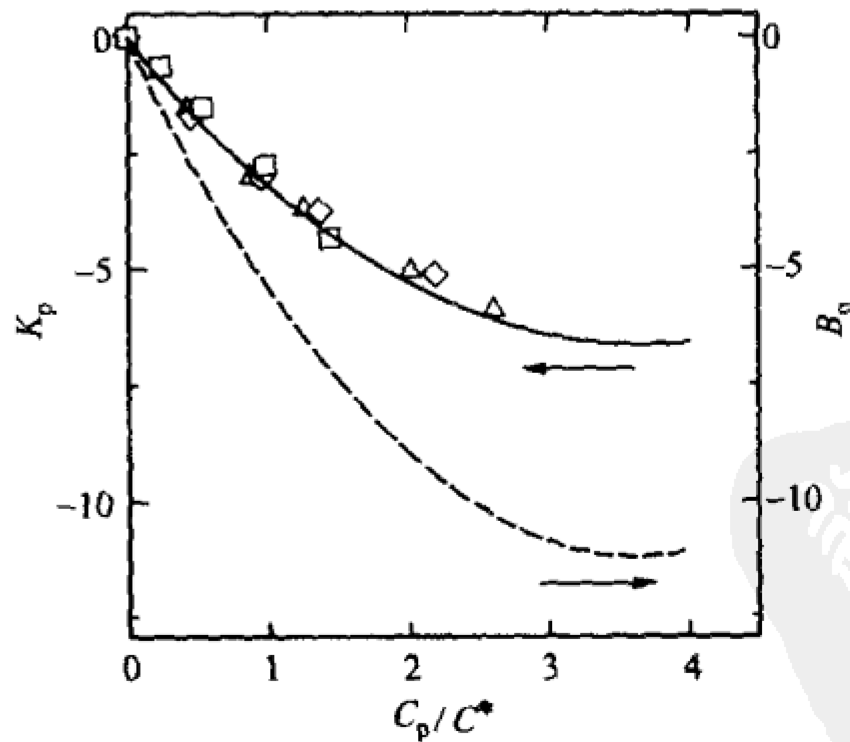


图 20.10 胶体体积分数 ϕ_c 分别为 0.041(三角形)，0.087(菱形)，0.146(正方形)时实测 K_p 随聚合物体积分数 C_p/C^* 的函数变化

实线为由方程(20.10)算出的 K_p，虚线所示为方程(20.13)中的 B_p.

从 SANS 得到的 $\widetilde{P}(\phi_p)$由三部分组成[26,27]：第一部分是很小的负截距部分，它表明胶粒间由于有“软”的表面活性剂分子层所以存在着微弱的排斥作用. 线性项描述由无吸附高分子引起的胶粒间排空相互作用(可作为理想气体). 当高分子聚合物浓度增加时，排空吸引势减缓(表达式中出现负的平方项)，这可通过在亚浓区高分子链间的相互作用屏蔽来解释. 从图 20.7 可看到，一旦用胶粒的流体动力学半径 R_h 来决定胶粒的体积分数，刚球模型可很好地描述胶粒在纯胶体悬浮液中的沉降行为. 因为 R_h 大于胶粒的相互作用半径 R_s，所以在胶粒沉降过程中胶粒间短程的热力学相互作用被掩盖. 因此，我们去掉 $\widetilde{P}(\phi_p)$中的常数项，取 $\widetilde{P}(\phi_p)=0.178\phi_p-0.0245(\phi_p)^2$ 来计算 K_p，其结果为图 20.10 中的实曲线，它和实验数据吻合得非常好. 需要特别指出的是在计算 K_p 时我们没有任何可调节参数. 在 20.2 节讨论中我们提到 K_p 和热力学中的 B_p 扮演着类似的角色. 通过对比(20.10)和(20.13)式，我们发现 K_p 和 B_p 都正比于 $\widetilde{P}(\phi_p)$，只是比例常数不同，这些常数随参量 λ 而变化，这是因为在计算 K_p 和 B_p 时所用的权重不同. 当 $\lambda=2.9$ 时，我们得到 $K_p=-20.5\widetilde{P}(\phi_p)$及 $B_p=-34.5\widetilde{P}(\phi_p)$. 为了比较 K_p 和 B_p 的数值，我们也把 B_p 画在图 20.10 中(虚线).

20.5　总　结

我们对胶体颗粒经过无吸附高分子聚合物溶液时的沉降作了实验测量. 实验所用的胶粒是稳定的纳米尺度的 $CaCO_3$ 胶球，而高聚物为 PEP. 该系统的热力学特性最近已用 SANS 技术[26,27,42]很好地表征过. 在实验中，我们测量了胶体沉降速度 $v_c(\phi_c,C_p)$随胶体体积分数 ϕ_c 和高分子浓度 C_p 的变化. 在胶体悬浮液中加入高分子聚合物对 $v_c(\phi_c,C_p)$有两个互为抵消的影响：(1) 因为混合溶液黏性系数的增加，而使 $v_c(\phi_c,C_p)$减少；(2) 由于在胶粒间产生因高聚物引起的排空吸引，而使 $v_c(\phi_c,C_p)$增加. 实验上，人们可以

通过改变胶体浓度 ϕ_c 来区分这两种不同的影响.

在低浓度胶体悬浮液中,胶粒间的相互作用可被忽略,因而测到的 $v_c(\phi_c, C_p)$ 即为斯托克斯速度,该速度反比于胶粒在高分子溶液中所感受到的局域黏性系数 $\eta_c(C_p)$. 实验指出当胶粒的流体动力学半径 R_h 小于高分子的相关长度 ξ 时,胶粒"感受"到的是线性黏性系数 $\eta_0(1+[\eta]C_p)$,而不是溶剂的黏性系数 η_0;当 $R_h \gg \xi$ 时,胶粒"感受"到的是高聚物的宏观黏性系数. 在转变区域,胶粒的摩擦系数 $F_c \equiv \eta_c(C_p)/\eta_0$ 不具有预期的标度形式. 相反,我们发现了一个新的与高聚物分子量无关的普适转换函数 S_c. 实验清晰地显示出在高聚物转变浓度附近存在一个陡峭的相变,它的普适特性为未来理论模型提供了一个检验标准.

在高浓度胶体和高聚物混合溶液中,当胶粒表面间距小于高分子尺度时,高聚物分子从胶粒间被排挤出来. 这一排空效应产生一个可导致胶粒有效吸引、迫使他们相互聚拢的不平衡渗透压差. 由高分子引起的排空相互作用强烈地影响着胶粒沉降. 实验发现在纯胶体悬浮液中测得的 $v_c(\phi_c, 0)$ 可用刚球动力学模型来很好地描述,用胶体的流体动力学半径 R_h 来确定试样的体积分数. 但当我们在胶体悬浮液中加入高聚物时,所测的 $v_c(\phi_c, C_p)$ 随 C_p 而增加. 在高胶体浓度试样中,这种增加可达 100%. 通过采用一种简单的归一方法,我们得到了一个相互作用参量 K_p,它可用来描述排空作用对胶体沉降的影响. 我们发现实验所得的 K_p 和理论计算结果吻合得非常好. 因此,我们验证了热力学相互作用对胶粒沉降影响的理论计算.

本实验揭示了胶粒在亚浓高聚物溶液中沉降的一些有趣的新性质. 首先,沉降测量清晰地表明了沉降对胶粒间的热力学相互作用是敏感的. 在高浓度胶体和高聚物混合溶液中,我们发现由高聚物分子引起的排空相互作用能有效地控制胶粒的沉降. 其次,沉降速度 $v_c(\phi_c, C_p)$ 对长程热力学相互作用比短程相互作用更敏感. 在本实验所用的胶体-PEP 混合体系中,排空相互作用范围取决于高

聚物分子回旋半径R_G,它的大小和胶粒的流体动力学半径R_h相当.最后,我们发现用于描述热力学相互作用对胶粒沉降影响的参量K_p扮演着与热力学中第二位力系数相类似的角色.因此,胶粒沉降可以成为测量胶粒间热力学相互作用的一个有效工具.本实验展示了沉降测量是一种有效的方法,可用来研究不同胶体悬浮液中的相互作用现象.

参考文献

[1] Bouchaud J P, Georges A. Phys. Report, 1990, 194: 127

[2] Wirtz D. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 2436

[3] Mason T G, Weitz D A. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 1250

[4] Mason T G, Ganesan K, Van Zanten J H, Wirtz D, Kuo S C. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 3282

[5] Gittes F, Schnurr B, Olmsted P D, MacKintosh F C, Schmidt C F. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 3286

[6] Schnurr B, Gittes F. MacKintosh F C, Schmidt C F. Macromolecules, 1997, 30: 7781

[7] Gisler T, Weitz D A. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 1606

[8] Yamada S, Wirtz D, Kuo S. Biophys. J. 2000, 78: 1736

[9] Ziemann F, Radler J, Sackmann E. Biophys. J. 1994, 66: 2210

[10] Amblard F, Maggs A C, Yurke B, Pargellis A N, Leibler S. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 4470

[11] Ye X, Tong P, Fetters L J. Macromolecules, 1998, 31: 5785

[12] Mahaffy R E, Shih C K, MacKintosh F C, Kas J. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 880

[13] Ou-Yang D H. In: Dubin P, Farinato R. ed. Polymer-colloid Interactions: From Fundamentals to Practice. New York: John Wiley & Sons, 1999

[14] Crocker J C, Valentine M T, Weeks E R, Gisler T, Kaplan P D, Yodh A G, Weitz D A. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 888

[15] Levine A J, Lubensky T C. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 1774

[16] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1979. 80

[17] Russel W B, Saville D A, Schowalter W R. Colloidal Dispersionss. Cambridge: Cambridge University Press, 1989
[18] Phillies G D J. J. Phys. Chem., 1989, 93: 5029; Phillies G D J, Clomenil D. Macromolecules, 1993: 26: 167
[19] Langevin D, Rondelez F. Polymer, 1978, 19: 875
[20] Brown W, Rymden R. Macromolecules, 1986, 19: 2942
[21] Bu Z, Russo PS. Macromolecules, 1994, 27: 1187
[22] Asakura S, Oosawa F. Chem J. Phys., 1954, 22: 1255
[23] Vrij A. Pure Appl. Chem., 1976, 48: 471
[24] Gast A P, Hall C K, Russel W B. J. Colloid Interface Sci., 1983, 96: 251
[25] Lekkerkerker H N W, et al. Europhys. Lett., 1992, 20: 559
[26] Ye X, Narayanan T, Tong P, Huang J S. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 4640
[27] Ye X, Narayanan T, Tng P, Huang J S, Lin M Y. Carvalho B L, Fetters L J. Phys. Rev. E, 1996, 54: 6500
[28] Tong P, Ye X, Ackerson B J, Fetters L J. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 2363
[29] Ye X, Tong P, Fetters L J. Macromolecules, 1998, 31: 6534
[30] Davis R H, Acrivos A. Ann. Rev. Fluid Mech., 1985, 17: 91
[31] Ilett S M, Orrock A, Poon W, Pusey P N. Rev. E. 1995, 51: 1344
[32] Dubin P, Tong P. ed. Golloid-Polymer Interactions. ACS Symposium Series 532. Washington, DC: American Chemical Society, 1993
[33] Batchelor G K. J. Fluid Mech., 1972, 52: 245
[34] Newman J, Swinney H L. Berkowitz S, Day L A. Biochemistry, 1974, 13: 4832
[35] Kops-Werkhoven M M, Pathmamanoharon C, Vrij A, Fijnaut H M. Chem J. Phys., 1982, 77: 5913
[36] Tong P, Witten T A, Huang J S, Fetters L J. J. Phys. (Paris), 1990, 51: 2813
[37] Mays J, Hadjichristidis N, Fetters L. Macromolecules, 1984, 17: 2723
[38] Mays J, Fetters L. Macromolecules, 1989, 22: 921
[39] Davidson N S, Fetters L J, Funk W G, Hadjichristidis N, Graessley W W. Macromolecules, 1987, 20: 2614
[40] Carvalho B L, Tong P, Huang J S, Witten T A, Fetters L J. Macromolecules, 1993, 26: 4632
[41] Davidson N S, Fetters L J, Funk W G, Graessley W W. Hadjichristidis N. Macromolecules, 1988, 21: 112

[42] Ye X, Tong P, Fetters L J. Macromolecules, 1997, 30: 4103
[43] Daoud M, et al. Macromolecules, 1975, 8: 804
[44] Wiltzius P, Haller H R, Cannell D S, Schaefer W. Phys. Rev. Lett., 1983, 51: 1183
[45] Phillies G D J, Peczak P. Macromolecules, 1988, 21: 214

第21章 电流变液[①]

电流变液是由纳米至微米尺度的介电颗粒与绝缘液体混合而成的复杂流体. 电流变效应是指电流变液的流变特性或流体的黏度随外电场发生改变的特性. 在没有外电场作用时,电流变液呈液态,其黏度与油差不多(一般约 0.1 dyn · s/cm²)[②]. 当外电场作用于电流变液时,其表观黏度随外场的增加而变大. 当外电场足够大(一般大于 1000 V/mm)时,电流变液转变为类固态物质,其剪切强度随电场强度增大. 这种液-固转变是可逆的,其转变时间(或称为响应时间)一般为毫秒数量级. 电流变液这种奇特的物理性质有广泛的技术应用潜力,因此,弄清电流变液奇特性质的形成机理不仅是胶体科学的重要课题之一,而且是设计、配制高效电流变液的基本前提.

本章分为 7 节. 在前 5 节分别介绍电流变液的基本现象、电场作用下电流变液中颗粒间相互作用和有序排列机制以及场致液固相变动力过程的一些主要研究结果;21.6 节专门介绍新近发现的巨电流变(giant electrorheological,简称 GER)液的特性和可能机理;最后一节将对磁流变液作简要概述.

21.1 电流变液现象及其应用

21.1.1 电流变液的基态结构和基本特性

人们早在 19 世纪末就注意到一些悬浮液在电场下表观黏度

① 本章由复旦大学物理系周鲁卫编撰,21.4 和 21.6 两节是编者加入的.

② 1 dyn · s/cm² = 0.1 Pa · s.

会起变化. 1949 年, Winslow[1]首次报道了电流变现象. 他研究了硅胶、淀粉和石膏等颗粒分散于介电的油中形成的悬浮液,当这些颗粒含有少量水时,电场能使这种悬浮液的流动阻力有很大的增加. 当时他把这种阻力的增加归结于电场作用下形成的感应纤维,但在这之后相当长的一段时间里,由于人们没有正确认识水在电流变液中的作用,又感到含水电流变液材料难以实用,所以电流变液的研究发展缓慢,应用前景也并不乐观. 1980 年后,出现了具有强电流变效应的基本无水合成材料,而且在基础研究方面也取得了一些进展. 人们看到电流变液在工业技术中实用的希望,对电流变液的兴趣大增,重新开始密切注意这一研究领域.

电流变液的基本特性是它的流变性质由外加电场 E 控制,具体地说,在零电场下电流变液为牛顿流体,电场大于临界场时电流变液就变成宾厄姆(Bingham)流体,它的剪切应力 τ、黏度 η_0 和剪切速率 $\dot{\gamma}$满足下式:

$$\tau = \tau(E) + \eta_0 \dot{\gamma}. \tag{21.1}$$

电流变液宏观流变学特性的变化所对应的是其内部悬浮颗粒结构随电场变化发生的改变. 实验观察结果如图 21.1 所示. 电场为零时,颗粒在油液中随机分布. 随着电场强度的逐渐增加,电流变液中固体微粒的极化强度逐渐增强,不处于剪切状态或处于微弱剪切状况下的电流变液在固体颗粒极化后可以排成"链". 进一步加大电场又会使"链"之间的相互作用加强,从而使"链"聚集成"柱". 电流变液在施加电场后表现出来的强剪切应力便是成"柱"后所形成的"颗粒晶体"的力学行为. 从微结构的观点看,这种"颗粒晶体"的最低自由能态(亦即基态)是如何排列的呢?

Halsey[2]通过电流变液的热力学研究发现颗粒柱的宽度为 $r(L/R)^{2/3}$(其中 r 为颗粒间距, R 为颗粒半径, L 为电极间距). Tao 用理论[3]、激光衍射实验[4]和三维计算机模拟[5]等方法证实,加了一定电场后,"柱"内的颗粒(玻璃微珠)排成体心四方(body-

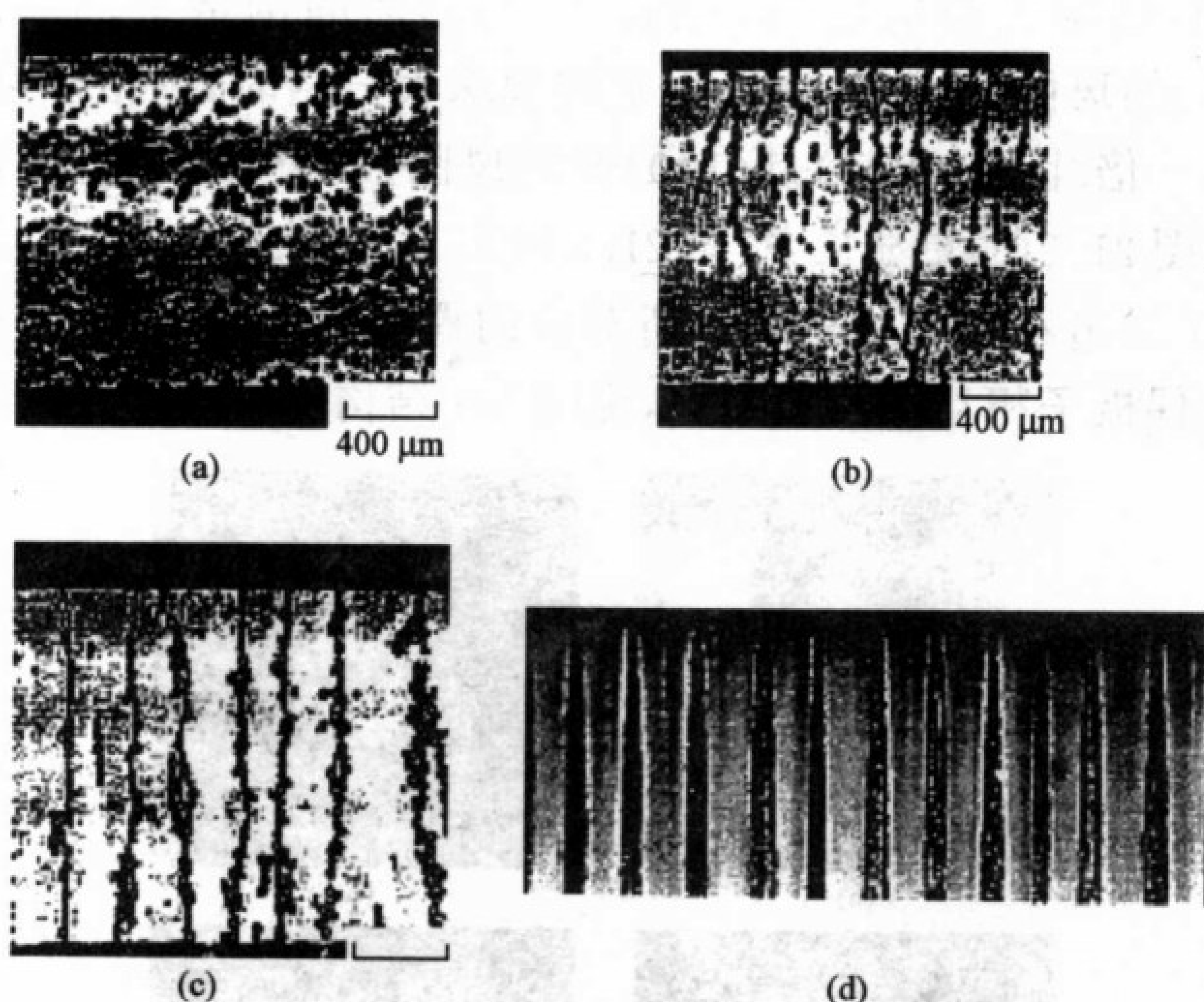


图 21.1　外加电场为零时的颗粒分散(a) 随着电场强度的增加，颗粒逐渐聚集形成"链"(b)，(c)和"柱"(d)（上下黑影为电极）

centered tetragonal，简称 bct)结构.

在 Chen，Zitter 和 Tao 的激光衍射实验中[4]，电极间距 $L=3\,\text{mm}$，颗粒柱体的宽度约为 $r(L/R)^{2/3}$. 他们用的是玻璃珠和硅油配成的电流变液，一种玻璃珠的直径 $2R=20\,\mu\text{m}$，另一种玻璃珠的直径 $2R=40.7\,\mu\text{m}$，施加电场几个小时后让油液滤出，然后让激光光束沿着晶格轴向传播. 由光传播原理可知，只要满足一定条件，非发散光的模式可以沿着透明球体周期性的阵列进行传播，结果得到如图 21.2(b)～(d)所示的衍射斑图. Tao 和 Sun[3]根据对(110)面和(100)面衍射斑图的分析，得出柱中的小玻璃珠按照 bct 结构排列. (100)面有边长为$\sqrt{6}R\times 2R$ 的长方形原胞，而(110)面是边长为 $2\sqrt{3}R\times 2R$ 的中心长方原胞. 图 21.2(b)是颗粒直径为 $20\,\mu\text{m}$ 的玻璃球柱体的衍射斑图，这幅斑图是 bct 结构中(110)面的倒格子. 图 21.2(c)是颗粒直径为 $40.7\,\mu\text{m}$ 的玻璃球柱体的衍

射斑图，这幅斑图也是 bct 结构中(110)面的倒格子，但是比图 21.2(b)的斑图密一倍，这是由于玻璃珠大一倍时，倒格子空间的距离小一倍. 图 21.2(d)是(100)面的斑图，颗粒直径是 40.7 μm，斑图比图 21.2(c)更显长方. 图 21.3 给出了这种 bct 排列的示意图. 表 21.1 给出不同的晶格结构所对应的偶极相互作用能，其中 bct 结构的偶极子相互作用能最小，说明 bct 结构属于最稳定的基态.

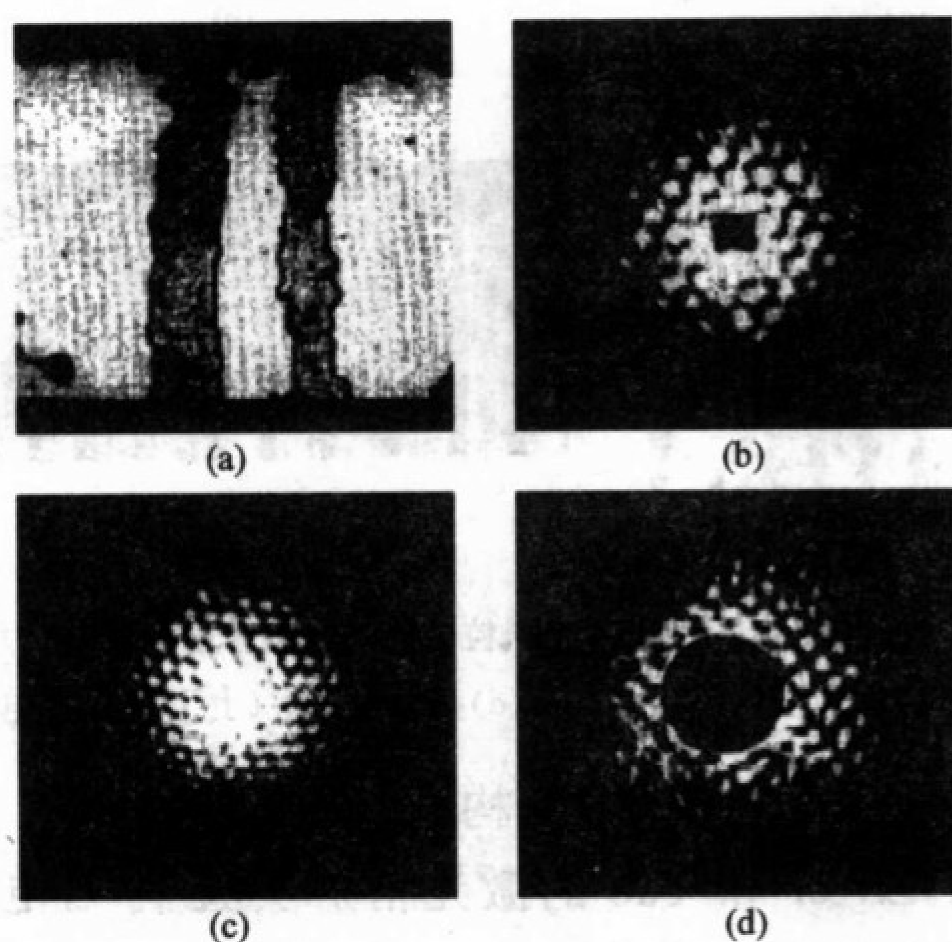


图 21.2 玻璃珠在电场作用下成柱的形状(a)和激光衍射斑图(b)～(d)

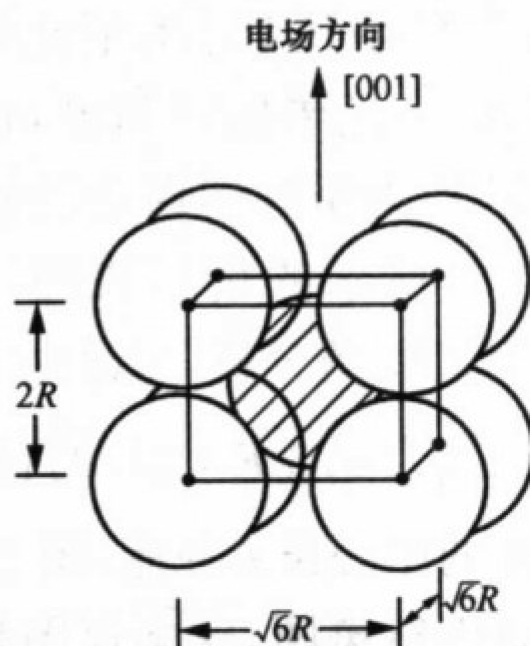


图 21.3 柱体中玻璃珠按 bct 排列

表 21.1 各种晶格结构情况下偶极相互作用能的比较

晶格结构	相互作用能 $u/p^2a^{-3}\varepsilon_f^{-1}$
体心四方(bct)	−0.381 268
面心立方(fcc)	−0.370 224
六角密堆积(hcp)	−0.370 028 9
分离链	−0.300 514
正方格子	−0.261 799

21.1.2 电流变液的可能应用

如本章开始所述,电流变液是具有高介电常量的小颗粒和油的均匀混合体.当外加电场强度低于某个临界值时,电流变液呈悬浮液相;高于这个临界值,电流变液变成类固相.在强电场下,两相之间转变所需的时间仅为几毫秒的数量级,而且这种转变是可逆的.固体颗粒的相对介电常量可以由几到上千,颗粒的大小可以由几纳米到几十微米,电场强度的临界值通常是几千伏每毫米左右,优良电流变液工作时的电流密度一般为 $10^{-6}\sim10^{-5}$ A/cm^2.优良电流变液在强电场下的剪切应力可以比零电场时的值大几十或几百倍,甚至更高,故可以很有效地用外加电场来控制其切应力.外加电场大于临界电场时,电流变液的剪切应力通常会有千帕数量级.较好的电流变液剪切应力可达 10 kPa 以上,目前最好的电流变液的屈服应力甚至可以超过 100 kPa.人们曾预言"电流变液将使工业和技术的若干部门出现革命化的变革"[6],这是因为电流变液是切变模量连续可调的智能材料,具有传统材料无可比拟的优点.在工业和技术的很多领域中,电流变液可以用于诸如液体阀门、离合器、避震器、制动系统、控制设备、伺服机械、无级变速和阻尼系统等方面,实现机电一体化的智能控制和调节.这种材料具有响应速度快,控制范围宽,可精确调节的优越性,在某些设备中可减少甚至取消运动部件,并可减少重量,提高效率,降低成本.

就本质而言，电流变效应是颗粒的物理化学形态、极化结构和液体环境共同作用的结果，几十年来，人们对其内部的形成机制还了解不够.深入理解电流变液中的微粒相互作用机理、有序排列机理及场致液固相变机理，有利于人们设计、合成和制备出符合实用要求、具有优良性能的电流变液.

21.2 电流变液颗粒间相互作用的极化模型

21.2.1 计算颗粒间相互作用力的模型

(1) 单个均匀介质球在均匀电场中的极化[7]

如果把一个介电常量为 ε_p、半径为 a 的均匀介质球置于均匀外场 $E_0\boldsymbol{e}_z$ 中，假定球外介质的介电常量为 ε_f，那么系统的荷电情况和电场会发生什么变化呢?根据电介质的静电学原理，由于球内外的介质具有不同的电极化率，在球的上下表面会产生等值异号的束缚电荷，电势 φ 应是外场电势与表面极化电荷产生的电势之和.在不存在自由电荷的情况下，φ 应是满足一定边界条件的拉普拉斯方程，即

$$\nabla^2\varphi = 0 \tag{21.2}$$

的解，边界条件为：(1) $r=0$ 时，φ 有限；(2) $r=a$ 时，球内外切向电场强度分量和法向电位移分量分别连续；(3) $r\to\infty$ 时，$\varphi|_{r\to\infty}=-E_0z=-E_0r\cos\theta$.经典电动力学给出的这个拉普拉斯方程边值问题的解为

$$\begin{cases}\varphi_i=-\dfrac{3\varepsilon_f}{2\varepsilon_f+\varepsilon_p}E_0r\cos\theta, & \text{球内}, \quad (21.3)\\[2ex] \varphi_o=-E_0r\cos\theta+\dfrac{\varepsilon_p-\varepsilon_f}{2\varepsilon_f+\varepsilon_p}(E_0a^3/r^2)\cos\theta, & \text{球外}. \quad (21.4)\end{cases}$$

由以上两式可见，介质球内的电势 φ_i 相当于一个与外电场 E_0 平行的、大小为

$$E_i = -\frac{\partial \varphi_i}{\partial z} = \frac{3\varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_p} E_0 \tag{21.5}$$

的均匀电场的电势，而介质球外的电势 φ_o 相当于一个位于球心的、大小为

$$P = 4\pi\varepsilon_f \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_p} a^3 E_0 \tag{21.6}$$

的点偶极子(point dipole，简称 PD)在球外产生的电势与均匀外电场 E_0 产生的电势的和，偶极子的方向与外电场 E_0 一致. 很显然，球内为均匀电场，而球外周围区域的电场由于受粒子介电极化的影响已不再均匀.

由(21.3)和(21.4)式还可知，与外场介质具有不同介电常量的介质球受电场作用，在球的上下表面会因极化产生等值异号的束缚电荷，电荷密度为

$$\sigma_{pol} = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial \varphi_o}{\partial r}\bigg|_{r=a} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial r}\bigg|_{r=a}\right) = \frac{3(\varepsilon_p - \varepsilon_f)}{4\pi(2\varepsilon_f + \varepsilon_p)} E_0 \cos\theta. \tag{21.7}$$

很显然，在球面的上下两端(即 $\theta=0°$ 与 $\theta=180°$ 处)，电荷密度的绝对值达到最大值.

另外，当介电常量 $\varepsilon_p \approx \varepsilon_f$ 时，球内电场与 E_0 相同；而当 $\varepsilon_p \to \infty$ 时，球内电场为零，PD 的偶极矩 P 达到最大值 $4\pi\varepsilon_f a^3 E_0$.

(2) PD 模型

电流变液实际上是由固体形态的多粒子悬浮于绝缘介质液体之中形成的，因此研究多体粒子在电场中的介电极化以及由此而产生的相互作用就显得尤其重要.

对多粒子而言，放在均匀电场中的每个固体粒子都会因受到极化而在其周围产生一非均匀电场，该非均匀电场又会对其周围的粒子产生电场极化. 这种粒子间因外电场引起的相互极化使多粒子体系的电场极化研究变得相当复杂.

但是，当粒子间距离足够大，以至于粒子间的这种相互极化与

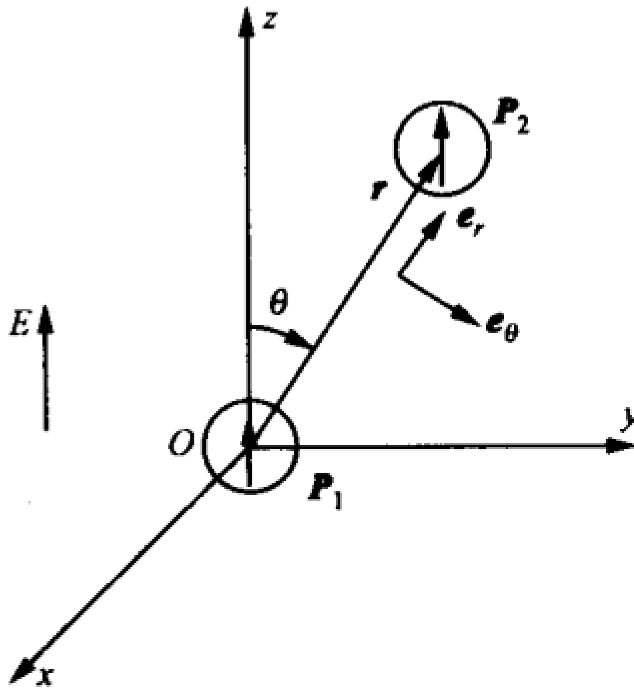


图 21.4　两球形颗粒间的电场极化作用力

外电场对粒子的极化相比可忽略不计时，我们可用处于粒子中心的理想的 PD 来代替每个实际的粒子. 在这样的情况下，我们来考查粒子间的作用力.

如图 21.4 所示，大小和性质都相同的两球在电场强度为 E_0、介电常量为 ε_f 的均匀介质中产生极化，我们用两个大小相等、方向与 E_0 相同的 PD 来近似，用矢量表示为

$$\boldsymbol{P}_1 = \boldsymbol{P}_2 = 4\pi\varepsilon_f \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_p} a^3 E_0 \boldsymbol{e}_z. \tag{21.8}$$

采用如图 21.4 所示坐标系，其相互作用势能为

$$U = \frac{\boldsymbol{P}_1 \cdot \boldsymbol{P}_2 - 3(\boldsymbol{e}_r \cdot \boldsymbol{P}_1)(\boldsymbol{e}_r \cdot \boldsymbol{P}_2)}{4\pi\varepsilon_f r^3} = \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{4\pi\varepsilon_f r^3} P^2, \tag{21.9}$$

其中 $P = 4\pi\varepsilon_f \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_p} a^3 E_0$，$a$ 为颗粒半径，$\boldsymbol{E} = E_0 \boldsymbol{e}_z$，$r$ 为两球间距离. 两球间相互作用力的径向和角向分量分别为

$$F_r = -\frac{\partial U}{\partial r} = 12\pi\varepsilon_0\varepsilon_f a^2 \beta^2 E_0^2 \left(\frac{a}{r}\right)^4 (-3\cos^2\theta + 1), \tag{21.10}$$

$$F_\theta = -\frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial \theta} = -12\pi\varepsilon_0\varepsilon_f a^2 \beta^2 E_0^2 \left(\frac{a}{r}\right)^4 \sin 2\theta, \tag{21.11}$$

其中 $\beta = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_p}$. 写成矢量形式，并令 $F_0 = 12\pi\varepsilon_f \beta^2 E_0^2$，则有

$$\boldsymbol{F} = F_0 \left(\frac{a}{r}\right)^4 [(1 - 3\cos^2\theta)\boldsymbol{e}_r - \sin 2\theta \boldsymbol{e}_\theta]. \tag{21.12}$$

根据(21.12)式，我们可以得出以下结论：

① 当 $\theta = 0°$时，$F_r < 0$，$F_\theta = 0$，两球相互吸引；当 $\theta = 90°$时，相对于电场方向而言，两球处于平行位置，$F_r = F_0(a/r)^4 > 0$，$F_\theta = 0$，此时，两球相互排斥；当 $0° < \theta < 90°$时，无论 θ 取何值，F_θ 总小于零，其结果是将球沿 $\boldsymbol{e}_\theta$ 的反方向移动，直至 $\theta = 0°$，此时两球按电

场方向排列.

实际上，悬浮于液体介质中的固体粒子因受布朗运动影响会不断地改变固体粒子间的相对位置，而只要 $\theta \neq 90°$ 的条件得到满足，粒子间就会产生相对的旋转并最终相互吸引，直至沿电场方向排列. 已成链状排列的粒子也会迅速地在链的两端吸引其周围已被极化的粒子，如果电场强度足够大，粒子浓度足够高，粒子链就会横跨两电极而形成链状结构. 这正是在大量的实验研究中所发现的现象.

② 既然 PD 之间的相互作用导致了链状结构的形成，从而引起电流变效应，那么 PD 间相互作用力的大小应与电流变效应的强弱成正比. 因此，根据(21.12)式可以认为：电流变效应的强弱应与 E^2 成正比，这与实验研究中屈服应力与电场平方成正比的关系相符；电流变效应的强弱应与 β^2 成正比. 如令 $\alpha = \varepsilon_p/\varepsilon_f$，则

$$\beta = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_p} = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 2}. \tag{21.13}$$

显然，α 增大，β^2 也增大，因此增大粒子与液体介电常量之比会增强电流变效应. 这与有关文献中通过加强粒子的介电极化能力使电流变效应增大的实验研究结果相符.

通过上述分析可知：

① 处于均匀电场中的介质球会在其周围产生一非均匀电场，其效果相当于位于球心的 PD 在球外产生的电场.

② 当粒子间的距离较大时，可以用点偶极子代替实际的球形粒子来估算粒子的电场极化力. 不存在剪切流的情况下，布朗运动与电场极化力最终将使粒子沿电场方向排列成链状.

(3) *多极矩效应和多体效应*[8,9]

当两个极化性能很强的颗粒间距非常小时，电偶极子的力((21.12)式)就不精确了. 由球体产生的扰动电场会进一步对近邻颗粒产生极化作用，于是除了电偶极矩以外，还会产生更高阶的电极矩. 在粒子间距很小的情况下，高阶电极矩对静电力会产生非常

大的影响.

电动力学的计算表明,在均匀外场中两个相距为 $R_{ij}(i,j=1,2,\cdots)$的孤立颗粒球之间的相互作用力的精确表达式为

$$F_{ij}^{\mathrm{el}}(R_{ij},\theta_{ij})=\frac{3}{4}\pi\varepsilon_0\varepsilon_f a^2\beta^2E_0^2\left(\frac{2a}{R_{ij}}\right)^4[(2f_{/\!/}\cos^2\theta_{ij}-f_{\perp}\sin^2\theta_{ij})\boldsymbol{e}_r+f_{\Gamma}\sin2\theta_{ij}\boldsymbol{e}_\theta]\quad(i,j=1,2,\cdots),\tag{21.14}$$

其中 a 是颗粒半径,量纲一的函数 $f_k(\alpha,R_0/2a)$描述高阶多极矩的影响,下标 k 表示$/\!/$,$\perp$或 Γ,$\alpha=\varepsilon_p/\varepsilon_f$: $f_{/\!/}$(或 $f_{\perp}$)是平行(或垂直)于电场方向的 $\boldsymbol{e}_r$ 分量的力的系数,f_{Γ} 是 $\boldsymbol{e}_\theta$ 分量力的系数. 取极限 $\alpha\to1$ 和 $R_{ij}/2a\to\infty$时,f_k 函数趋于 1,方程(21.14)简化为描述点偶极矩相互作用力的公式(21.12). 在介质导电($\alpha\to\infty$)[10,11]以及 α 取各种不同值的情况下,已经得出函数 f_k 的各种形式. 对于导电球,当 $R_{ij}/2a\to1$ 时,$f_{/\!/}\to\infty$,而 $f_{\perp}$和 f_{Γ} 趋于常数值. Arp 和 Mason[11]推导出这些函数的渐近公式,其中 $f_{/\!/}$为

$$f_{/\!/}\sim\frac{2\pi^4}{27}\frac{1}{\delta_g\ln^2(\delta_g/c)},\tag{21.15}$$

$\delta_g=R_{ij}/2a-1<1$,$c\approx6.344$. 对于导电球,颗粒间的相互作用力可以非常大. 这是由于当颗粒之间的距离非常小时,颗粒之间的局域电场变得很大. 颗粒之间的相互作用力主要受到介电击穿的限制[12].

对于非导电球, 颗粒之间的相互作用力不会再按照 $R_{ij}/2a\to1$ 发散, $f_{/\!/}$以及颗粒间隙内的电场强度会随着 α 的增加而单调增加, 于是几乎接触的介电球体之间的相互作用力也会变得非常大.

Chen 等人[13]利用多极展开技术计算了一根孤立链中颗粒间的相互作用. 他们发现,颗粒间的相互作用力大大超过了颗粒间的二体作用力((21.14)式). Anderson[14]使用一种相当精确的近似方法得到了类似的结论. Clerex 和 Bossis[15]考虑到,由于存在第

三个球，同样会大大增强两个导电球间的相互作用，也会大大增强两球间力的发散速率.

由于颗粒间的静电相互作用不能用两体相互作用相加表示，所以多颗粒间的相互作用通常只能近似获得. 多体效应中长程偶极矩的扰动场增强了局域电场，使得每个颗粒的极化更强，然而这个效应比多极相互作用对颗粒位置改变的影响要弱得多. Bonnecaze 和 Brady[16]运用包括多极子和多体效应在内的能量方法，确定在任意位置多体球之间的相互作用力. 通过计算静电能量对颗粒位置的微商 $F_{ij}^{el}=-\partial u/\partial x_i(i,j=1,2,\cdots)$，可以得到给定球体所受的作用力. 这种方法可以用来非常精确地计算颗粒间的相互作用力.

Clerex 和 Bossis[15]发展了一种多极展开方法，可以包括多极矩以及多体效应，用来精确计算颗粒位置任意时的多体问题. 这个方法非常有效，对于一些使用计算机进行数值计算费时很大的问题（比如两个电导率很大而间距非常小的球体），可以得到相当准确的解. Clerex 和 Bossis 的方法以及 Bonnecaze 和 Brady 的方法还有待于推广到导电球的多体问题.

（4）偶极子诱导偶极子模型

Siu, Wan 和 Yu[17]提出多重镜像(multiple image)法计算多分散(polydisperse)电流变液颗粒间的相互作用力. 他们将所发展的一套公式运用于一对具有不同介电常量的介电球，计算了颗粒间的相互作用力和颗粒间距的关系. 这个方法表明，由于忽略了多极子和多体效应，偶极近似存在相当大的误差. 当颗粒介电常量和油液介电常量相差非常大时，电偶极子的近似偏差会更大. 他们证明，对于大的介电失配以及多分散电流变液，偶极子诱导偶极子(dipole-induced-dipole，简称 DID)模型和多镜像模型符合得很好. DID 模型部分考虑了多极相互作用，能够比较方便地用于多分散电流变液体系的计算机模拟.

DID 模型是一种改进的多镜像方法，半径为 a 和 b 的球诱导电偶极矩分别由下式给出：

$$p_{a0} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_f\beta E_0 a^3, \quad p_{b0} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_f\beta' E_0 b^3, \tag{21.16}$$

电偶极因子 β 和 β' 分别为

$$\beta = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_f}, \quad \beta' = \frac{\varepsilon_1' - \varepsilon_f}{\varepsilon_1' + 2\varepsilon_f}. \tag{21.17}$$

其中 ε_1 和 ε_1' 分别为半径为 a 和 b 的颗粒的介电常量.

半径为 a 的颗粒内的总偶极矩为

$$p_{aT} = (\mathrm{sh}\alpha)^3 \sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{p_{a0}b^3(-\beta)^{n-1}(-\beta')^{n-1}}{(b\,\mathrm{sh}n\alpha + a\,\mathrm{sh}(n-1)\alpha)^3} + \frac{p_{b0}a^3(-\beta)^n(-\beta')^{n-1}}{(r\,\mathrm{sh}n\alpha)^3}\right], \tag{21.18}$$

$$p_{aL} = (\mathrm{sh}\alpha)^3 \sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{p_{a0}b^3(2\beta)^{n-1}(2\beta')^{n-1}}{(b\,\mathrm{sh}n\alpha + a\,\mathrm{sh}(n-1)\alpha)^3} + \frac{p_{b0}a^3(2\beta)^n(2\beta')^{n-1}}{(r\,\mathrm{sh}n\alpha)^3}\right], \tag{21.19}$$

其中下标 T 和 L 分别表示横场和纵场，α 满足以下公式：

$$\mathrm{ch}\alpha = \frac{r^2 - a^2 - b^2}{2ab}. \tag{21.20}$$

对于单分散的电流变液($a=b, \beta=\beta', p_a=p_b$)，颗粒间的相互作用力为

$$F_T = \frac{E_0}{2}\frac{\partial}{\partial r}(p_{aT} + p_{bT}), \quad F_L = \frac{E_0}{2}\frac{\partial}{\partial r}(p_{aL} + p_{bL}). \tag{21.21}$$

他们的计算结果表明，PD 模型对于实际电流变液体系过分简化了，在旋转电场下相互作用的降低比单轴场下的情况还要严重. 他们的结论是多极相互作用比局域场的多体问题更为重要. 图 21.5 给出了 DID 模型和 PD 模型两种方法计算颗粒迁移结果的比较.

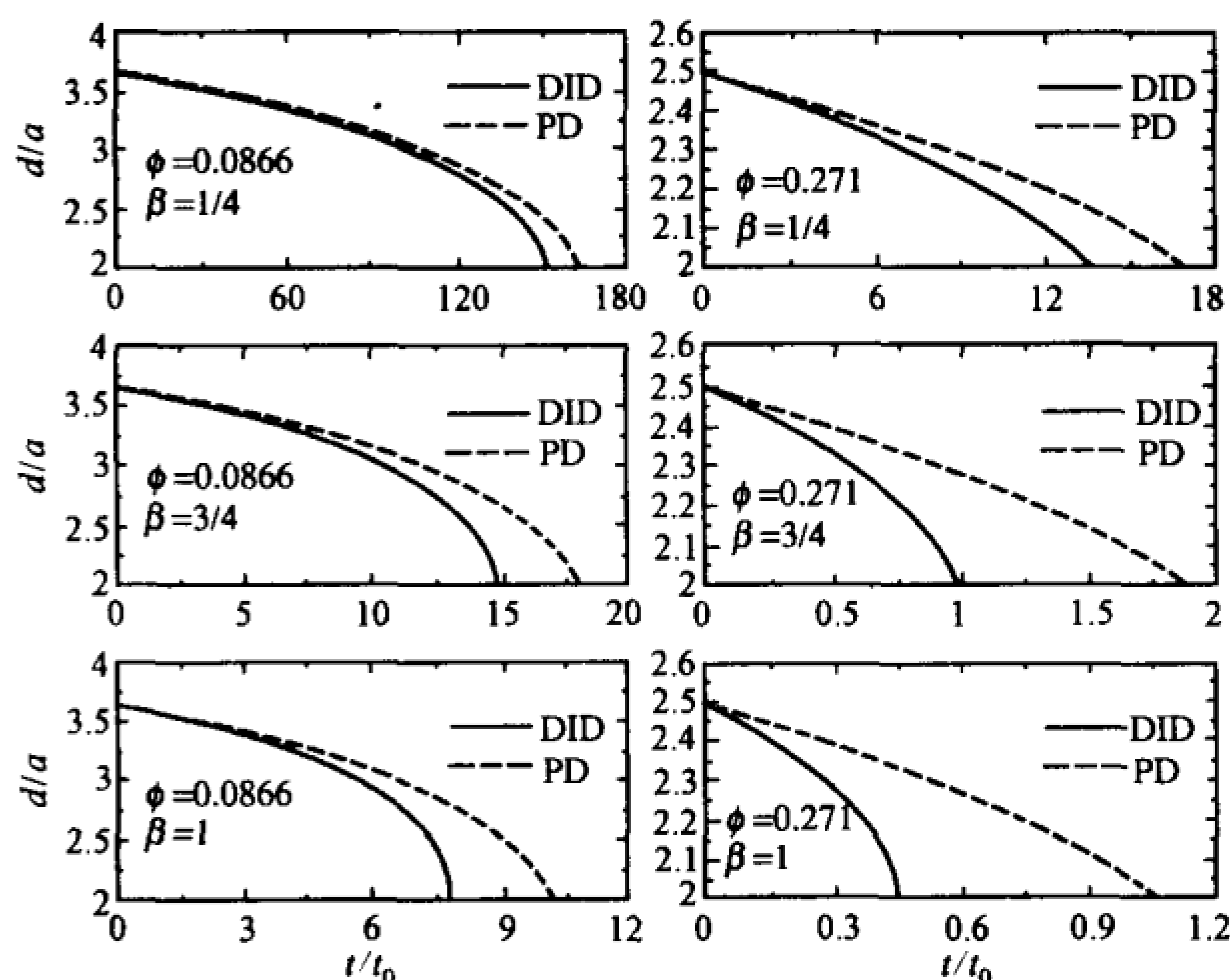


图 21.5 DID 模型和 PD 模型的比较

纵坐标为颗粒距 d 与颗粒半径 a 之比，横坐标为颗粒位移时间 t/t_0，ϕ 为体积分数.

21.2.2 颗粒链中相邻粒子间的电场极化力[7]

电流变液中的颗粒在电场 E_0 作用下，首先形成如图 21.6(a) 所示的单链. 如果两电极之间的电压为 V，距离为 d，两极之间有 N 个大小相等、半径为 a 的球形粒子，粒子间必存在着因电场极化产生的沿粒子链方向的相互吸引力.

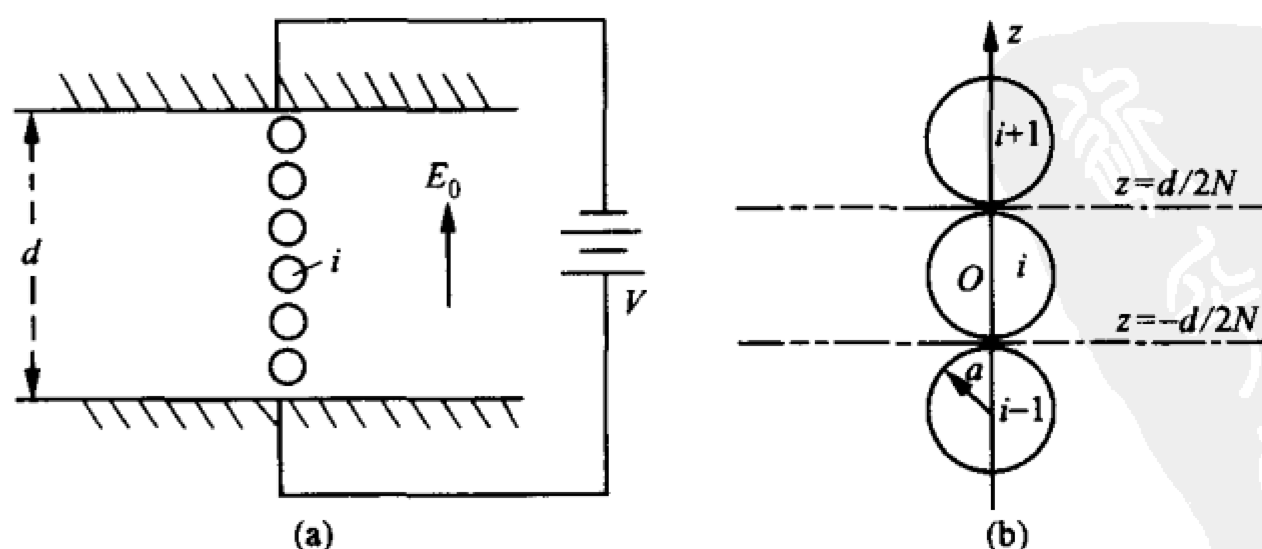


图 21.6 颗粒链电势分布示意图

我们要获得链中粒子间作用力的大小，按通常的方法，必须首先获得粒子链极化后的电势分布情况. 根据对称性，考查第 i 个球形粒子，如图 21.6(b)所示. 电势 φ 在满足方程(21.2)的球面处切向电场强度与法向电位移矢量分别连续的情况下，还必须满足以下的边界条件：

$$\varphi=\begin{cases}\dfrac{V}{N}i, & z=0,\\[2mm] \dfrac{V}{N}i-\dfrac{V}{2N}, & z=\dfrac{d}{2N},\\[2mm] \dfrac{V}{N}i+\dfrac{V}{2N}, & z=-\dfrac{d}{2N},\end{cases}$$

显然，在此边界条件下，直接求解方程(21.2)十分困难. 翁文剑[7]从一串排列成链状的球形粒子与外电场的相互作用势能的角度分析了粒子间的作用力大小.

如图 21.7(a)所示，面积为 A、相距为 d 的两平行板电势之间充满介电常量为 ε_f 的液体介质，电源电势 V 在两极之间产生的电场为 E_0. 此时系统的总静电能为

$$U_a=\int\frac{1}{2}\varepsilon_f E_0^2\mathrm{d}\tau=\frac{1}{2}\varepsilon_f E_0^2\cdot A\cdot d=\frac{1}{2}Ad\varepsilon_f E_0^2. \quad (21.22)$$

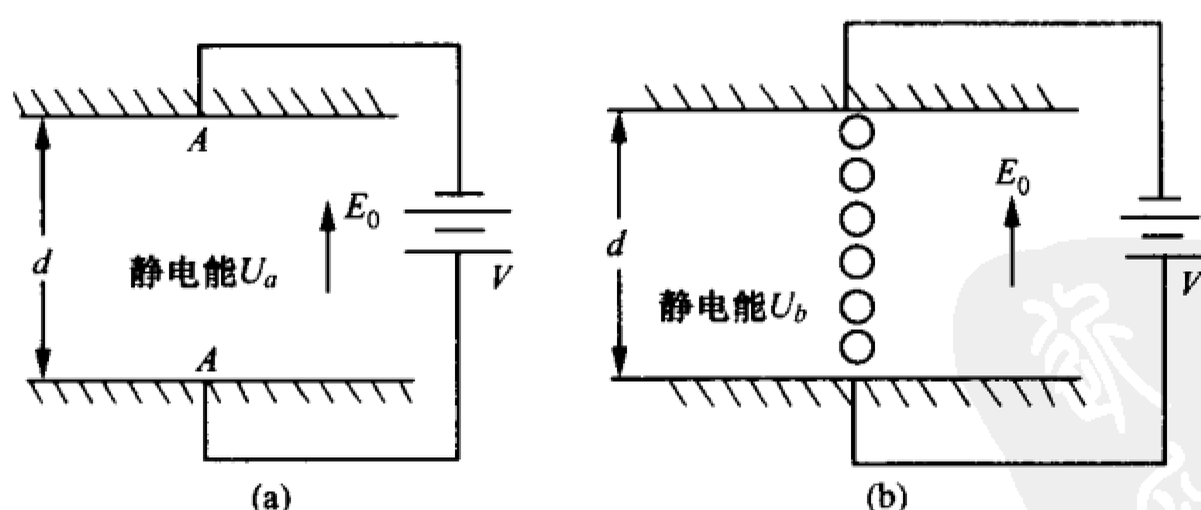


图 21.7 静电能示意图

在电势 V 不变的情形下，把 N 个大小相等的均匀介质球沿电场方向排列于两电极之间，并保持球间等距离，如图 21.7(b)所

示,球的介电常量为 ε_p. 设此时系统的总能量为 U_b,则根据能量守恒原则,从状态 a 到状态 b 外力对粒子所做的功 W 与总势能的增量相等,即

$$W = \Delta U = U_b - U_a, \tag{21.23}$$

其中 W 是两极板间距离 d 的函数. 在保证无穷远处外电场 E_0 不变的情况下,假定两电极间距离变为 $d+\delta d$,并重复上述过程,此时外力必须对粒子所做的功为

$$W' = U_b' - U_a'. \tag{21.24}$$

令

$$\delta W = W' - W = (U_b' - U_b) - (U_a' - U_a) = \Delta(U_b - U_a). \tag{21.25}$$

δW 实际上相当于在电场 E_0 不变的情况下,使每个相邻粒子间距离增加 $\delta d/N$ 时外力必须对粒子所做的功. 因此,使粒子链在外电场不变的情况下伸长 δd 时,作用于链上的广义外力为

$$F_d = \delta W/\delta d. \tag{21.26}$$

显然,F_d 与粒子间的相互作用力大小相等,方向相反. 经过细致计算,他得出链内粒子间的相互作用力 F_ξ 与 F_d 为

$$F_\xi = -F_d = -\frac{\partial W}{\partial d} = -\frac{1}{2}\pi\varepsilon_f\alpha^2E_0^2\frac{1}{(K_{ps}-1)^2}H(\xi), \tag{21.27}$$

其中 ξ 为链内粒子间隙 δ 与粒子直径 $2a$ 之比,$H(\xi)=\partial g(\xi)/\partial\xi$,$\alpha$ 为与 a 有关的参数,

$$g(\xi) = 2K_{pf}^2(1+\xi)^3\ln\frac{(1+\xi)K_{pf}}{1+\xi K_{pf}} - (K_{pf}-1)2\xi K_{pf} + (3K_{pf}-1)(1+\xi).$$

(21.27)式为正表示斥力,为负表示吸引力.

21.3 界面极化的麦克斯韦-瓦格纳模型理论[18]

Anderson[19]和 Davis[20]指出,在直流电场和低频交流电场作

用下，颗粒极化和颗粒间的相互作用不由颗粒和液体的介电常量控制，而是受颗粒和液体的电导率控制的. 颗粒和液体的电导率导致电荷聚集于颗粒和液体之间的界面上，即自由电荷迁移到界面上，这样的极化叫做迁移极化或界面极化. 在直流电场中，聚集在界面上的迁移电荷屏蔽了颗粒内部的电场，颗粒极化则完全由电导率确定. 在高频交流电场中，迁移电荷没有足够的时间响应电场的变化，因此极化完全由介电常量控制，电导率不起作用. 在电场频率不是太高时，电导率和介电常量都起作用.

麦克斯韦-瓦格纳(Maxwell-Wagner)模型[18]是既考虑颗粒和液体的电导率又考虑颗粒和液体的介电常量的颗粒极化理论. 该模型假设颗粒和液体的电导率 σ_k 及介电常量 ε_k 不随外电场的频率 ω 变化，连续相和分散相的复介电常量为 $\varepsilon_k^*(\omega)=\varepsilon_k-i\sigma_k/\varepsilon_0\omega$ (其中下角标 k 及下文中的 p 均代表颗粒，f 代表基液，上角标“*”表示复数).

再考虑均匀交流电场 $E_0=\mathrm{Re}\{E_0 e^{i\omega t}\boldsymbol{e}_z\}$ 中的一个半径为 a 的孤立小球. 复电势仍然满足块材中的拉普拉斯方程 $\nabla^2\varphi^*=0$，并且必须满足下述边界条件：

$$\begin{cases}\varphi_i^*=\varphi_o^*, & (21.28)\\ \varepsilon_p^*\nabla\varphi_i^*\cdot\boldsymbol{e}_r=\varepsilon_f^*\nabla\varphi_o^*\cdot\boldsymbol{e}_r. & (21.29)\end{cases}$$

同理想情况类似，复电势的解为

$$\begin{cases}\varphi_i^*=-E_0 r\dfrac{3\varepsilon_f^*}{\varepsilon_p^*+2\varepsilon_f^*}\cos\theta e^{i\omega t}, & \text{球内}, \quad (21.30)\\ \varphi_o^*=-E_0 r\left[1-\beta^*\left(\dfrac{a}{r}\right)^3\right]\cos\theta e^{i\omega t}, & \text{球外}, \quad (21.31)\end{cases}$$

其中 $\beta^*=(\varepsilon_p^*-\varepsilon_f^*)/(\varepsilon_p^*+2\varepsilon_f^*)$，球外的电场等同于具有偶极矩

$$\boldsymbol{p}_{\mathrm{eff}}=4\pi\varepsilon_0\varepsilon_f a^3\mathrm{Re}\{\beta^* e^{i\omega t}\}E_0\boldsymbol{e}_r \tag{21.32}$$

的电偶极子的电场. 位于(R,θ)处的小球作用于位于原点的小球的平均力可以像前面一样，根据电偶极子近似得到：

$$\boldsymbol{F}_{ij}^{\mathrm{el.PD}}(R_{ij},\theta_{ij})=\frac{3}{4}\pi\varepsilon_0\varepsilon_f a^2\beta_{\mathrm{eff}}^2(\omega)E_{\mathrm{rms}}^2\left(\frac{2a}{R_{ij}}\right)^2$$

$$\cdot \{[3\cos^2\theta_{ij} - 1]\boldsymbol{e}_r + \sin(2\theta_{ij})\boldsymbol{e}_\theta\}$$

$$(i, j = 1, 2, \cdots), \tag{21.33}$$

其中 $E_{rms} = E_0/\sqrt{2}$，而有效相对极化率则为

$$\beta_{eff}^2(\omega) = \beta_d^2 \frac{[(\omega t_{MW})^2 + \beta_f/\beta_d]^2 + (\omega t_{MW})^2[1 - \beta_f/\beta_d]^2}{[1 + (\omega t_{MW})^2]^2}, \tag{21.34}$$

其中

$$\beta_d = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_f}, \quad \beta_f = \frac{\sigma_p - \sigma_f}{\sigma_p + 2\sigma_f}, \tag{21.35}$$

$$t_{MW} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_f}{\sigma_p + 2\sigma_f}. \tag{21.36}$$

除了有效极化率现在是电场频率、固相介电常量和液相介电常量的函数以外，这个力在本质上和理想情况是等效的.

在颗粒密度较低($R/a \gg 1$)的情况下，在以 Maxwell-Wagner-Sillars 界面极化为基础的 PD 极化模型中，颗粒间的相互作用力可以表达为

$$f_{PD} = 24\pi a^2 \varepsilon_0^2 K_f' (\beta E_0)^2 (a/R)^4,$$

其中 a 为颗粒半径，ε_0 为真空介电常量，$\beta = (K_p' - K_f')/(K_p' + 2K_f')$ 为介电失配，$K_f' = \varepsilon_f'/\varepsilon_0$ 为基液介电常量的实部，$K_p' = \varepsilon_p'/\varepsilon_0$ 为颗粒介电常量的实部，R 为颗粒中心间距，而 E_0 为外加电场强度[21]. 应力则可以由 $\tau = f_{PD}/R^2$ 算出：

$$\tau = f_{PD}/R^2 = 24\pi\varepsilon_0^2 K_f' (\beta E_0)^2 (a/R)^6. \tag{21.37}$$

β_{eff}的数值以及两个颗粒之间的相互作用力都与相对于极化时间常数 t_{MW}的频率有关. 在高频极限下，介电常量控制了极化响应，有

$$\lim_{\omega t_{MW} \to \infty} \beta_{eff}^2(\omega) = \beta_d^2; \tag{21.38}$$

而在直流极限下，有

$$\lim_{\omega t_{MW} \to 0} \beta_{eff}^2(\omega) = \beta_f^2. \tag{21.39}$$

于是电导率控制了颗粒极化力，也就是说，在直流极限下不必考虑介电常量，不同的 β_d 和 β_f 制约着极化力的大小和频率的关系. 这些关系定性地告诉我们，为什么像钛酸钡($BaTiO_3$)这种介电常量较高(约 1000)的材料在直流电场下并不表现出非常高的电流变效应，而为什么许多体系随外加电场频率的升高表观剪切力下降[22—24].

对于表面电导率为 λ_s 的颗粒，只要颗粒电导率用表观电导率 $\sigma_p+2\lambda_s/a$ 替换，在点偶极子极限下的极化和相互作用力都可以用上述麦克斯韦-瓦格纳模型得到[25].

21.4 从第一性原理出发的介电电流变液理论

如前所述，电流变液的偶极-偶极模型预言了电流变液柱状结构的基态是 bct 结构，然而由于这一理论中没有考虑多极相互作用、局域场效应以及颗粒和介质的电导率等，人们对于基态是否是 bct 结构一直存在怀疑. 以后发展的一些理论模型(如前两节中提到的考虑多极矩效应和多体效应的模型、DID 模型、麦克斯韦-瓦格纳模型等)，虽然分别考虑了这些效应的影响，但它们的理论框架都无法综合包含这些效应，因而理论的可预测能力受到限制. 为了深入理解电流变液的机理，迫切需要发展一个理论，其框架内尽可能全面地包含影响电流变液性质的主要效应. 2003 年，香港科技大学沈平等人的一篇综述[26]总结了他们自 1996 年[27]以来在此方向上取得的结果.

沈平等人提出的这一理论从 Bergman-Milton 表示出发，计算了介电电流变液系统的自由能密度. 理论考虑了多极相互作用、局域场、复介电常量虚部(电导率)的贡献，通过求等效介电常量的极大值得到颗粒基态位形，给出了电流变液的剪切模量和静态屈服应力的明确定义；同时，这一理论还给出了介电电流变液剪切模量和静态屈服应力的上限. 本节将介绍这一理论的主要结果.

21.4.1 理论基本假设和表述[26,27]

沈平等人提出的理论的基本假设是：(1) 电流变液由尺度均匀的介电固体颗粒分散于介电液体中形成，液体和固体的组分均对外加电场作线性静电响应. (2) 因施加于电流变液的外电场的频率一般都小于 10 kHz，电磁波波长约大于几千米(远大于电流变液中的颗粒尺度和颗粒间距离). 这表明电流变液系统的确处于长波极限(亦即静电极限)区，因此这一理论仅适用于研究电流变液的平衡态以及其相关特性，不能考虑其结构形成的动力学过程. (3) 由于施加的外电场足够强，在系统自由能表达式中静电项的贡献远大于粒子布朗运动引起的熵效应，因此这一理论是一种强场近似理论.

理论的表述如下：在前两个近似条件下，系统对外电场的响应完全由 3×3 阶的等效介电常量张量 $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}$ 决定，等效介电常量张量的每个矩阵元都是复数，其虚部代表电导率或弛豫效应. 这样一来，系统的吉布斯自由能即为

$$\mathscr{F} = -(1/8\pi)\boldsymbol{E}\cdot\mathrm{Re}\{\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}\}\cdot\boldsymbol{E} - TS, \qquad (21.40)$$

其中 T 表示温度，S 表示熵，$\boldsymbol{E}$ 为外加电场. 考虑到电场足够强，上式等式右边的第一项远大于第二项，粒子布朗运动引起的熵效应完全可以忽略，于是自由能成为

$$\mathscr{F} = -(1/8\pi)\mathrm{Re}\{\varepsilon_{zz}\}E^2, \qquad (21.41)$$

其中外电场 E 方向取为 z 方向，故式中只出现介电张量的一个矩阵元 ε_{zz}. 根据自由能最小原理，寻求电流变液基态的问题自然转换成寻求使得等效介电张量 $\bar{\varepsilon}_{zz}$ 的实部取极大值的固体颗粒最佳排列的问题.

在求得介电张量表达式之后，即可利用自由能表达式讨论基态和剪切模量. 首先，通过比较各种周期结构对应的 ε_{zz} 寻求基态，其中基态结构对应的 ε_{zz} 最大. 确定基态后，可以通过选择剪切形变途径，明确定义剪切模量和静态屈服应力，求出体系的应力-应

变关系并定出剪切模量和静态屈服应力的上限.

21.4.2 主要理论结果

(1) 等效介电常量的计算

将具有相同或不同介电常量 $\epsilon_i(i=1,2,\cdots)$ 的颗粒嵌入介电常量为 ϵ_f 的液体,采用 Belgman-Milton 表示,通过复杂的运算,严格地计算出所形成系统的等效介电常量张量的矩阵元 $\bar{\epsilon}_{zz}$:

$$\bar{\epsilon}_{zz} = \epsilon_f[1 - F(s)], \tag{21.42}$$

其中 $F(s)$ 是与颗粒的体积分数、材料参数和系统结构有关的一个复杂求和[26].

(2) 电流变液结构

对于电流变液成柱后的基态究竟为何种结构这一问题,理论给出了明确的回答. 对于无涂层介质颗粒电流变液,通过比较 6 种不同周期结构对应的等效介电常量的计算结果,发现 bct 结构具有最大等效介电常量,因而处于最低自由能态;不过 fcc 和 hcp 结构的自由能与 bct 结构非常接近. 表 21.2 给出了相应的计算结果. 对于有涂层的颗粒,如图 21.8 所示的计算结果表明,基态仍然是 bct 结构,fcc 结构仍紧随其后. 但是,对于导体球或表面电导率很大的介质球情况,基态结构会发生很大改变,其原因在于导体球对电极的影响会有效地改变颗粒聚集方式,从而改变总体结构.

表 21.2 在各种周期结构中等效介电常量 $\bar{\epsilon}_{zz}$ 的准确计算值与偶极子近似值的比较①

ϵ_i/ϵ_f		体心四方(bct)	面心立方(fcc)	六角密堆积(hcp)	体心立方(bcc)	简单立方(sc)	金刚石
10	准确计算	2.167	2.156	2.156	2.043	1.911	1.627
	偶极子近似	2.031	1.994	1.995	1.905	1.734	1.601
800	准确计算	5.173	5.129	5.129	4.205	3.518	1.976
	偶极子近似	3.376	3.188	3.194	2.798	2.230	1.897

① 计算中取颗粒球间间隔 $\delta=5\times10^{-3}\times$颗粒半径,粒子体积分数为 0.2,$\epsilon_i$ 为颗粒介电常量.

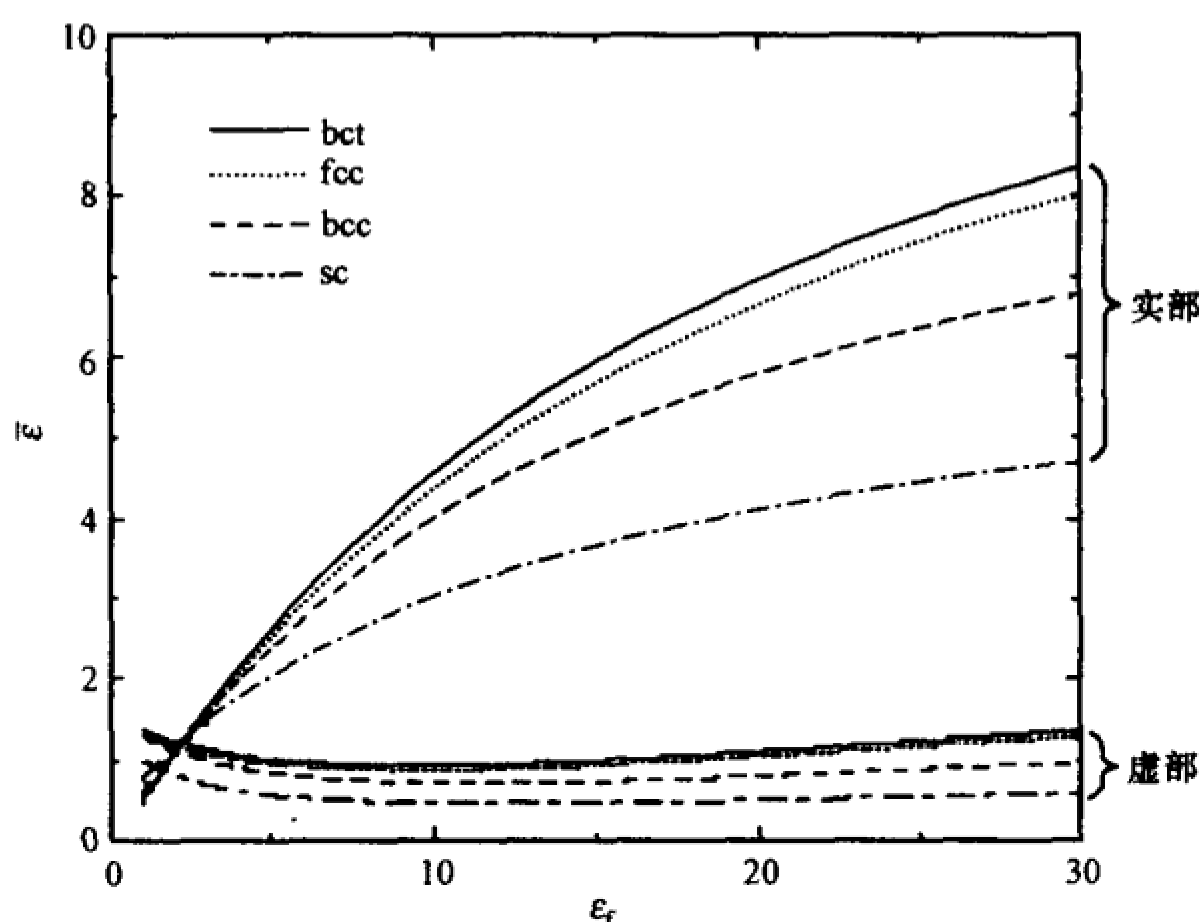


图 21.8 双涂层固体球的等效介电常量随内球介电常量的变化

内球半径为总球半径的 0.9.第一涂层厚度为 0.09,介电常量为 $-5+10i$;第二涂层厚度为 0.01,介电常量为 2,液体介电常量为 1.上半部分与下半部分的曲线分别为等效复介电常量的实部与虚部,体积分数为 0.2.

(3) 电流变液的静态屈服应力

先确定剪切形变途径,然后计算剪切系统和基态的自由能差,即可算出屈服应力.在垂直于外电场方向施加剪切力,原来平行于电场方向的柱将倾斜,从而拉长柱中的颗粒链,引起链中颗粒及其周围颗粒间距离的重新调整.为保证相邻链的接触,链的拉长必然伴随着链与链之间距离的缩小,由此定义出一个用 θ 角表征的最低能量形变路径,并根据应变角 θ 的变化算出了相应的屈服应力.由计算所得的典型应力-应变图(图 21.9)可以看出:当应变较小时,应力线性增加,其斜率即为剪切模量,应力的极大值定义为静态屈服应力[26,27].

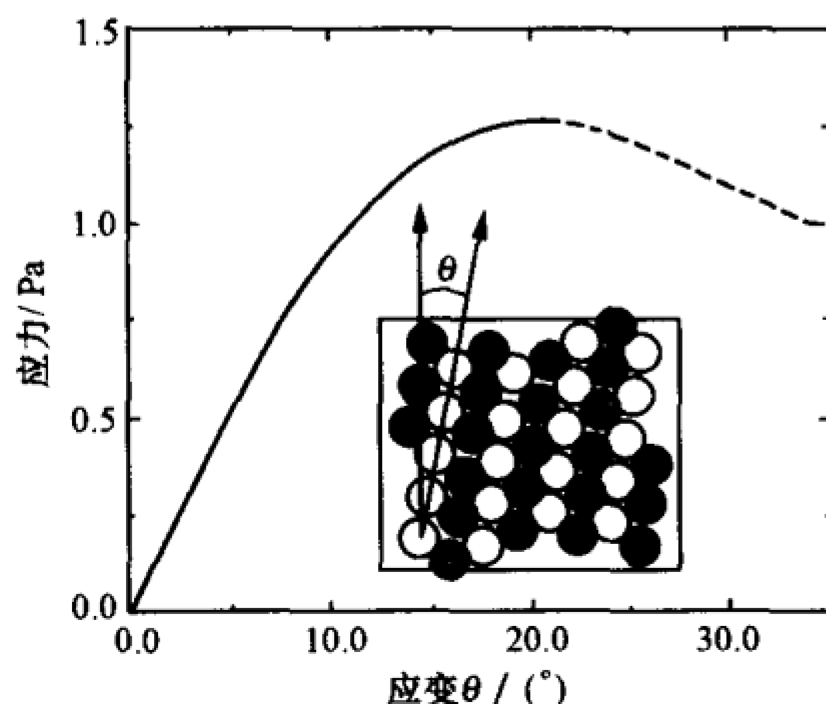


图 21.9　理论计算的应力-应变图(中间小图为 θ 角的定义)

应力的极大值即定义为静屈服应力. 计算所用的参数为：颗粒复介电常量 $\varepsilon_i = 8.4+0.43i$,液体介电常量 $\varepsilon_f = 2.71$,电场强度 $E = 1.32\,\mathrm{kV/mm}$,颗粒体积分数 $\phi = 0.22$.

(4) 屈服应力和剪切模量的上限

考虑必要的物理条件(如 $|\varepsilon_i/\varepsilon_o| \to \infty$,球表面保持最小间隔,体积分数不大于 bct 结构的体积分数),理论给出了介电电流变液的屈服应力与剪切模量的上限分别为 $1.38\sqrt{a/\delta}(|\varepsilon_f|E^2/8\pi)$ 和 $1.9(a/\delta)(|\varepsilon_f|E^2/8\pi)$(其中 a 为颗粒球半径,δ 为颗粒球间的最小间隙). 此理论给出的无涂层颗粒介电电流变液的静态屈服应力的上限约在 10 kPa 数量级范围[26,27].

(5) 理论与实验的比较

此理论由于自然地包含了影响电流变液性质的多种因素,突破了偶极近似理论的极限,因而它所预言的电流变液基态结构、静态屈服应力以及屈服应力上限是令人信服的. 图 21.10 和 21.11 分别给出的电流变液微观结构的形成过程及静态应力的测量结果与理论预言都符合得很好[26].

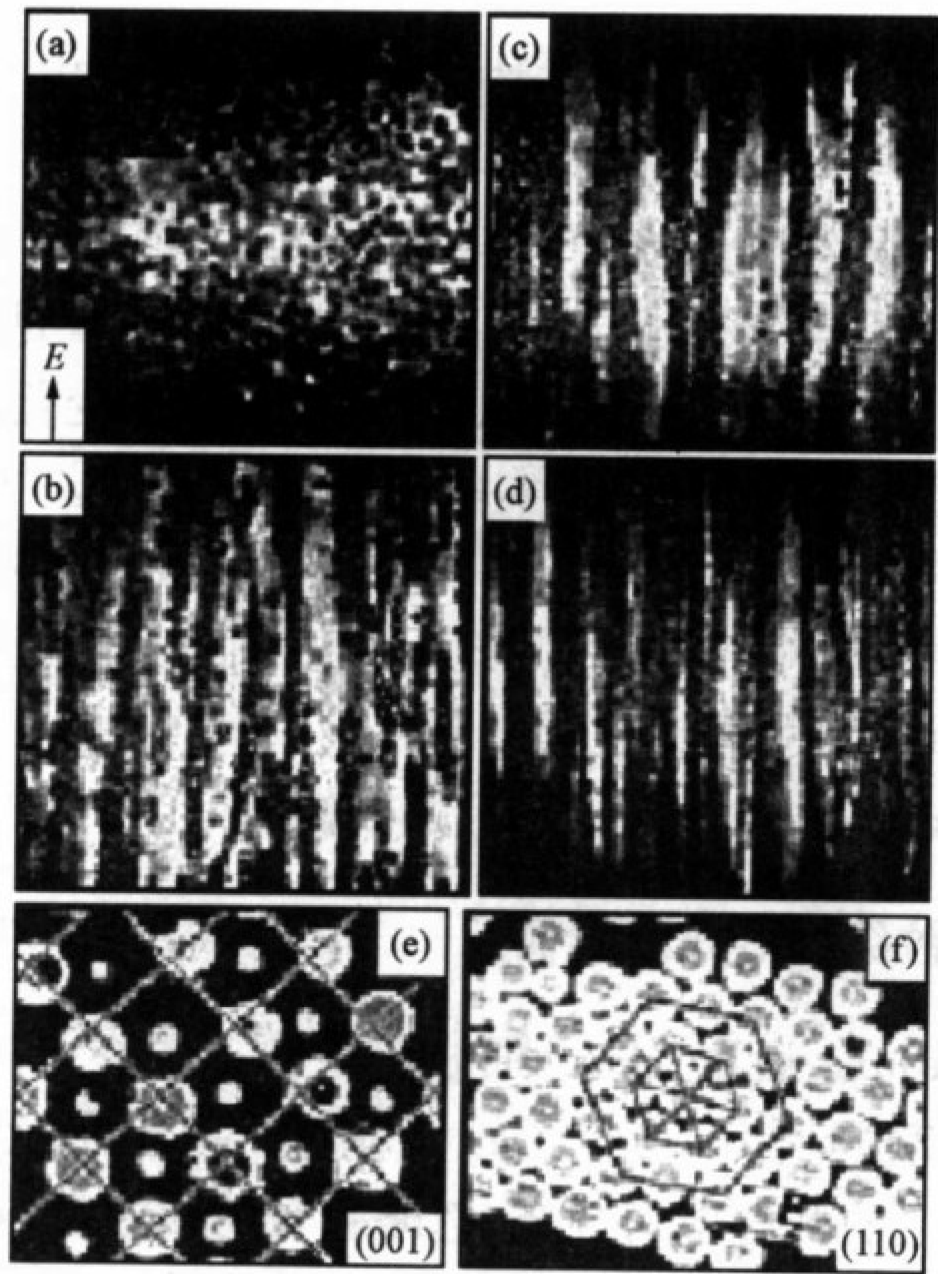


图 21.10 随电场增加颗粒柱形成的过程(a)～(d)及柱内颗粒结构的扫描电镜图像(e)和(f)

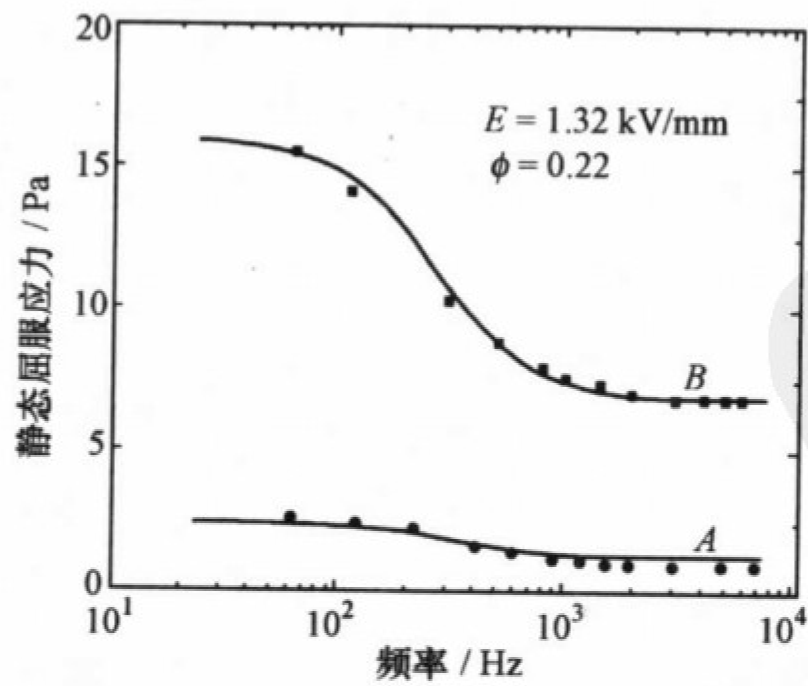


图 21.11 两种介电电流变液静态屈服应力的理论计算值(实线)和实验测量值(实心符号)的比较

A 为抽干水分的样品，B 为仍含有痕量水分的样品.

21.5 颗粒结构形成动力学过程

电流变液的结构形成动力学的一般特征是,当电场施加到一个颗粒位置随机排列的悬浮液,颗粒位置一开始就迅速变化,然后在相当长的一段时间内颗粒会继续非常缓慢地变化.大多数微观模型都能产生这一现象,许多实验中也可观察到这个行为[8].当颗粒浓度较低时,初始颗粒的快速排布同其形成沿电场排列且跨越电极的颗粒链有关.一般认为,形成颗粒链同迅速改变电流变液的流变性质密切相关,成链过程极其迅速.当颗粒浓度不是很小、电场强度为 1 kV/mm 时,理论预言的成链时间大约为 10～100 ms.

21.5.1 颗粒结构形成过程模拟——平均颗粒团尺寸

Klingenburg 运用 PD 极限的二维模拟考查了结构形成动力学[28].他在模拟计算中考虑了这些偶极子在电极板之间的反射,以替代极板上的诱导电荷分布.忽略颗粒的惯性后,运动方程就会化简成一阶微分方程.在这个一阶微分方程中,E_0,η_f,ϵ_p 和 ϵ_f 仅仅出现在一个时间标度 $t_s \propto \eta_f/\epsilon_0\epsilon_f\beta^2E_0^2$ 中(η_f 为液体黏度),所以这些参数不影响结构,只会影响颗粒结构形成的速度.比如,在施加电场很长时间后,颗粒形成什么样的结构同电场本身是没有任何关系的,但在中间过程中,颗粒形成何种结构的时间确实按 E_0^{-2} 变化.

颗粒结构的变化是用颗粒位移平方的统计平均值$\langle R^2(t)\rangle$和不计及跨越极板的颗粒团的所谓"修正的平均颗粒团尺寸"$S'_m(t)$来表征的(图 21.12).施加电场后,$\langle R^2(t)\rangle$一开始快速增加,经过一最大值后,长时间持续减慢.该最大值对应于模拟样品池中第一条跨越极板的颗粒团形成时的颗粒位移均方值.颗粒浓度越大,颗粒团形成得越快.模拟结果同实验结果定性符合,但是目前还没有任何定量的比较.

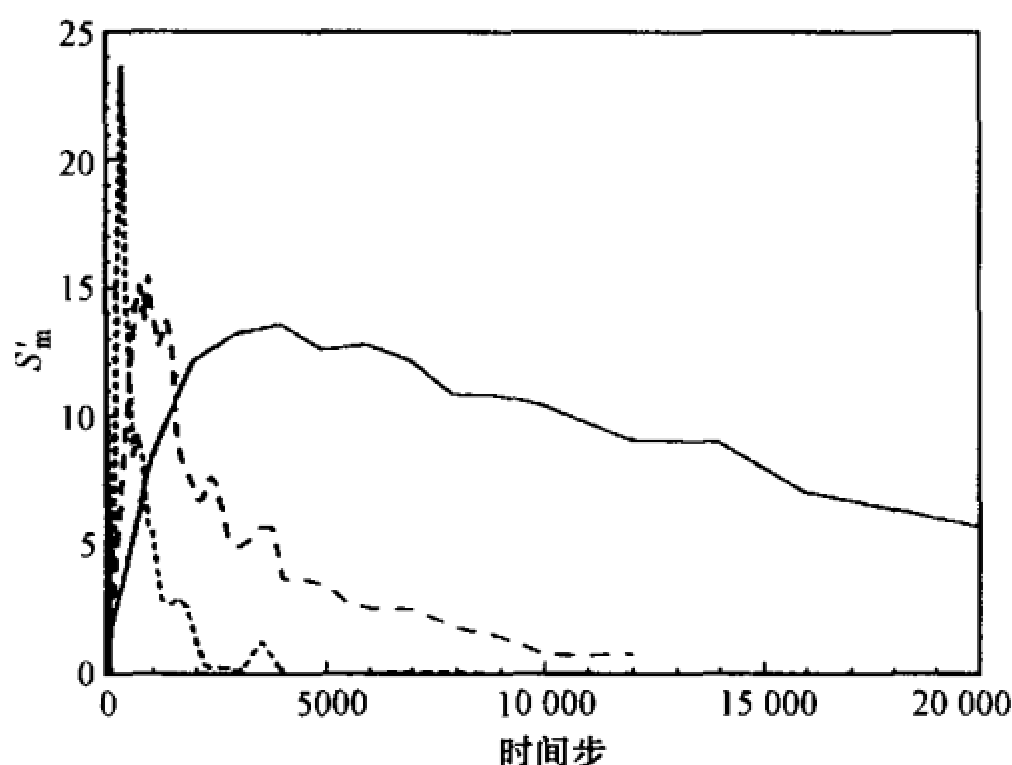


图 21.12 对应于不同颗粒浓度 ρ^* 的"修正的平均颗粒团尺寸"$S'_m(t)$ 随时间的变化(不计及跨越极板的颗粒团)

实线表示 $\rho^*=0.5$,虚线表示 $\rho^*=0.625$,点线表示 $\rho^*=0.75$.

See 和 Doi[29]采用幂次律短程斥力和各方向的周期性边界条件进行了类似的二维模拟. 他们发现,对于所有的颗粒浓度,平均颗粒团尺寸 $S_m(t)\propto\phi_A^{0.85}t^{0.39}$. 模拟得到的数据符合扩散置限颗粒团-颗粒团聚集模型,大小为 s 的颗粒团的数目由

$$N_s(t)=S_m^{-2}(t)f[s/S_m(t)]$$

给出. 他们还发展了分层颗粒团-颗粒团聚集模型,其中 m 个颗粒的链形成长度为 $2m$ 的链,结果平均颗粒团尺寸变为 $S_m(t)\propto\phi_A^{3/(D+3)}t^{D/(D+3)}$($D$ 为体系维数). 如果 $D=2$,颗粒体积分数 ϕ 变为颗粒面积分数 ϕ_A. 依赖于时间的三维模拟和实验符合得较好,但是浓度依赖性的模拟和实验有较大分歧,据分析,这主要是因为在模拟中假设了颗粒团均匀分布,而且颗粒团运动是各向同性的.

Klingenburg 等[30]还作了二维电偶极子体系的结构形成动理学的分析,并把模拟结果和实验结果加以比较. 在他的计算中,既考虑了极板的反射,也考虑了指数型的短程排斥作用. 在短时间内,平均颗粒团尺寸和时间的关系为 $\langle S'_m(t)\rangle\propto t^n$,$n$ 随颗粒浓度的增加而增加. 当样品体系中出现第一条贯通极板的链时,平均颗粒

团尺寸的增加会变化，这时在 $S'_m(t)$ 中会出现一个突变. 贯通时间 t_p 是指形成一个贯通极板的链的平均时间，它随颗粒浓度的增加而迅速降低，有 $t_p \propto \phi_A^{-3.2\pm0.2}$. 在高浓度下，当电场为 2 kV/mm 时，可以获得最大的贯通时间 $t_p \approx 10\,\mathrm{ms}$. 尽管只运用 PD 模型，实验和理论还是符合得很好，这主要是因为颗粒结构形成动理学主要由颗粒间距较大时的颗粒运动决定，此时 PD 近似是个足够好的近似；另外，可以通过忽略流体力学的相互作用来补偿颗粒间距较近时被低估了的部分静电相互作用.

Hass[31]在周期性边界条件下，考查了三维 PD 系统的颗粒结构形成动理学. 他也发现长时间的结构演变非常缓慢；他还推测，由于动理学的限制，颗粒结构无法形成 bct 结构. 颗粒贯通极板的时间（贯通时间 t_p）对应于平均每个颗粒出现两个最近邻的时间，这个时间大约是出现第一对颗粒接触的时间的 10 倍.

所有的模型都假设极化是瞬间完成的，这对于电子极化、原子极化和偶极子极化机制而言是合理的. 使用麦克斯韦-瓦格纳模型，如果取 $\varepsilon_p=20$，$\varepsilon_f=2.5$，$\sigma_p=10^{-6}\,\mathrm{S/m}$，$\sigma_f=10^{-8}\,\mathrm{S/m}$，描述迁移极化的极化时间常数 $t_{MW}=\varepsilon_0\dfrac{\varepsilon_p+2\varepsilon_f}{\sigma_p+2\sigma_f}=0.2\,\mathrm{ms}$. 在这些条件下，如果电场强度较低，极化速率远远大于结构形成速率的假设是成立的. 结构形成速率正比于电场强度的平方，所以在电场强度很大时上述假设不成立. 由于介电现象的非线性性质，上述假设在强场下变得更为复杂，这个现象还没有从微观上加以解释.

21.5.2 静态剪切应力的电场频率依赖性[8]

对于外面包有电荷层的完全导电球模型悬浮液，Davis[32]考查了静态剪切应力对电场频率的依赖性. 假设介电薄层和油液都具有复介电函数，要求静电相互作用具有麦克斯韦-瓦格纳的形式. 介电层的电导率比油液小，而它的介电常量则比油液大. 颗粒极化以及 τ_s 随电场频率增加，这一点同类似体系的实验结果[33]吻

合. 在高频极限下,静态剪切应力为[34]

$$\tau_s = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_f}{2} 3\phi E_{\rm rms}^2 \sqrt{\frac{\varepsilon_{ox}a}{2\varepsilon_f\delta_{ox}}}, \tag{21.43}$$

其中 ε_{ox}和 δ_{ox}分别为介电层的介电常量和厚度. 计算值和低频时的实验值符合得不好,但是和 50 Hz 时的实验值符合得较好[33].

为获得静态剪切应力和单链模型的直流剪切模量,人们研究了场强依赖性的油液电导率的影响[34],并拓展了 Felici 等人的模型[35]. 当电场足够强时,颗粒间的电场强度会因非线性电导率不再继续上升,而屈服应力成为

$$\tau_s = (4/\sqrt{3})\varepsilon_0\varepsilon_f\phi E_0^{3/2}\sqrt{E_m}, \tag{21.44}$$

其中 E_m 为颗粒间的最大电场强度,相当于油液的击穿电场强度. 这个公式和文献中的不同实验数据进行了比较,所有实验数据都表明,在低电场下屈服应力的变化同 E_0^2 成正比,而在高电场下同 $E_0^{3/2}$ 成正比. 这正好符合上述预言.

21.5.3 稳恒剪切流、瞬变电场下的剪切应力

电流变效应也受所施加电场的频率的影响. 人们发现有三个不同的现象可以来解释稳恒剪切的频率依赖性. 颗粒极化的频率依赖性有可能来自颗粒材料的本征介电性质的频率依赖性,也可能来自麦克斯韦-瓦格纳型的色散,这些又导致与频率有关的静电力和剪切应力. 在高剪切速率下,颗粒旋转会受颗粒极化的影响,由此导出电流变液与剪切速率有关的行为. 尽管颗粒极化可能与颗粒结构无关,但瞬变电场会使电流变液颗粒结构的变化与时间有关,而且导致与频率有关的流变性质.

See 和 Doi[36]假设颗粒极化同频率与剪切速率无关,考查了在稳恒剪切流条件下电场频率和剪切速率对结构动力学和流变性质的影响.

他们计算了在剪切速率不变的情况下,时间平均剪切应力和

平均颗粒团尺寸与电场频率的函数关系. 在外电场频率 $\omega=\omega_{\min}$ 处,剪切速率有一最低值,$\omega_{\min}$和颗粒浓度无关,但是同剪切速率 $\dot{\gamma}$ 成正比($\omega_{\min}\approx 1.6\dot{\gamma}$). 我们可以用控制微结构的不同机理及其相应的时间尺度来理解这个关系.

一种机理是流体力学力,它依照 $\dot{\gamma}^{-1}$的时间尺度破坏电场导致的结构;另一种机理是静电极化,它依照 $t_s\propto\eta_f/\varepsilon_0\varepsilon_f\beta E_0^2$ 和 ω^{-1}两个时间尺度来控制颗粒的聚集.

当 $\omega\ll\dot{\gamma}$时,剪切流动引起颗粒结构的断裂和变形,它的时间常数 $\dot{\gamma}^{-1}$比电场启动的时间要短得多,所以平均颗粒团尺寸随振荡电场强度变化. 瞬时剪切应力也随电场频率变化,但是剪切应力的时间平均值却与 ω 无关.

当 $\omega\gg\dot{\gamma}$时,平均颗粒团尺寸不再随频率变化. 当频率很高时,电场关闭的时间太短,颗粒团无法响应,应力的时间平均值仍然与时间无关.

在中间频率段,由于在已经研究过的 $\dot{\gamma}$的范围内施加电场的时间太短,在电场关闭前的这段时间里颗粒团来不及完全建立好,颗粒结构造不完整,会使应力下降,所以在应力-频率的关系上看到一个低谷.

研究电流变液的人们想要解释的是：为什么有的电流变材料静态屈服应力可以非常高,但是随着剪切速率的增加,剪切应力却下降得很快;有的电流变液静态屈服应力不一定非常高,但是在同样的高剪切速率下,剪切应力不一定低,有时还可能更高.

Ginder 等人[37]考查了在单向脉冲和双向脉冲电场下与时间相关的电流变液颗粒极化对剪切应力的作用. 他们根据不同的极化机制选择了三种不同的电流变液进行实验：非晶硅铝酸盐和结晶硅铝酸盐的极化机制属于离子极化,钛酸钡的极化机制属于通常的介电极化.

他们考查了在脉冲电场周期内的瞬态剪切应力. 对三个不同

的体系，他们观察到非常不同的响应. 当电场被加上时，硅铝酸盐体系的剪切应力随时间单调增加，直到达到一个平台；当电场关断时，剪切应力均匀下降到零电场时的数值. 但是，当电场加到 $BaTiO_3$ 体系时，剪切应力迅速增加到最大值，然后缓慢下降；而电场关断时，剪切应力仍然先快速增加，然后减到零场值.

他们用麦克斯韦-瓦格纳模型描述了这些变化，并考虑了在单向和双向脉冲电场中一个孤立小球的极化. 当 $t=0$ 时，电场强度从零变到 E_0，与时间有关的电偶极子的强度为

$$p(t)=\begin{cases}0, & t<0,\\ p_0^c[1+(\beta_d/\beta_f-1)e^{-t/t_{MW}}], & t\geqslant 0,\end{cases} \tag{21.45}$$

其中 $p_0^c=4\pi\varepsilon_0\varepsilon_f a^3\beta_f E_0$. 当 $t=0$ 时，电场从稳恒值 E_0 被关断，电偶极子的强度为

$$p(t)=\begin{cases}p_0^c, & t<0,\\ p_0^c(1-\beta_d/\beta_f)e^{-t/t_{MW}}, & t\geqslant 0.\end{cases} \tag{21.46}$$

当 $t=0$ 时，电场值从稳恒的 $-E_0$ 变到 E_0 时，在那个方向的电偶极子的强度为

$$p(t)=\begin{cases}-p_0^c, & t<0,\\ p_0^c[1-2(1-\beta_d/\beta_f)e^{-t/t_{MW}}], & t\geqslant 0.\end{cases} \tag{21.47}$$

他们把剪切应力的变换量完全归结与时间相关的极化，而剪切应力表达为

$$\tau_{xz}=c_1+c_2p^2(t). \tag{21.48}$$

其中 c_1 和 c_2 为每个体系的常数. 这些模型和实验情况符合得非常好，表明麦克斯韦-瓦格纳极化对于上述电流变体系在所研究的范围内极为适用. 极化响应可以用 β_f 和 β_d 分别描述电导失配和介电失配所导致的极化.

对于硅铝酸盐，$\beta_f/\beta_d>1$，而且极化主要是由油液和颗粒的电导失配导致的. 当电场强度从零增加到 E_0 时，t_{MW}的周期内极化以及剪切应力单调增加. 对于 $BaTiO_3$，$\beta_f/\beta_d<1$，极化最初受较大的

介电常量失配控制,导致剪切应力快速增加,但过了 t_{MW}这段时间,电导失配导致的极化建立起来,屏蔽了颗粒内部的电场,于是降低了剪切应力.对于长时间而言,不管 β_d 的数值多大,介电颗粒的极化总是被屏蔽.

这也定性地解释了为什么具有较大 ε_p 的颗粒的悬浮液在直流场下电流变活性很低,但电流变活性却随着电场频率的增加而增加[38].在低频下,具有较大 ε_p 的材料中较大的极化势被电导失配引起的极化所屏蔽;但是在较高频率下,迁移电荷无法响应,大的不失配控制了极化,也控制了剪切应力变换.

21.5.4 非布朗运动的动力学响应

Melrose[39]考虑点偶极子的静电相互作用,不考虑流体力学的相互作用,运用三维模拟研究体积分数 $\phi\approx0.31$ 时结构和参数 λ 与 Peclet 数 Pe 的关系.参数 $\lambda=4\pi\varepsilon_0\varepsilon_f a^3\beta^2E_0^2/k_BT$ 描述静电力与热学力的相对比值,参数 $Pe=3\pi a^3\eta_f\dot{\gamma}/k_BT$ 描述流体力学力与热学力的相对比值.结果可表示成一幅如图 21.13 所示的非平衡态相图,其中不同相之间的转换可由 Pe-λ 平面上的曲线来表示.可观察到 4 个不同的相:两个液相(L 和 L_2)、一个层状流动的结晶相(LAY/FC)及一个剪切弦状相(SS).

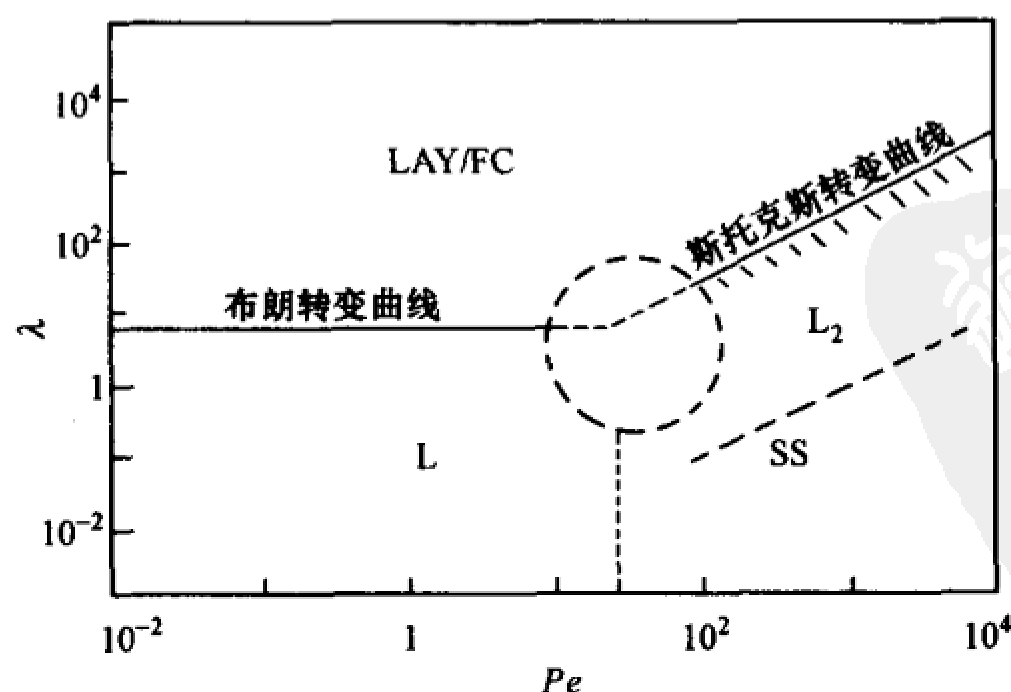


图 21.13 Pe-λ 平面的非平衡态相图[39]

在电场强度较小、剪切速率也较小($\lambda<6.5$,$Pe<20$)时,体系呈 L 相,结构无长程有序,就好像在弱流动和弱电场下的布朗体系. 在布朗转变曲线之上($\lambda\approx6.5$,$Pe<20$),静电力大于热运动力,形成和液流涡旋方向垂直的层状结构,组成 LAY/FC 相. 随着剪切速率增加,直到斯托克斯转变曲线之上,这个相都能持续存在.

在斯托克斯转变曲线之下,流体力开始大于静电力而占主导,形成第二个液相 L_2,结构也是没有长程有序. 当 Pe 足够大、λ 足够小时,流体力完全控制微结构,颗粒沿液体方向形成弦状排布的剪切弦状相. 颗粒的弦状结构沿流动方向排成三角形阵列,Melrose 注意到这种结构在其他硬球系统中相当普遍.

他还注意到,在结构的斯托克斯转变的下一个范围内,当 Mason 数 Mn(流体力和静电极化力的相对比值,$Mn=\eta_f\dot{\gamma}/2\varepsilon_0\varepsilon_f\beta^2E_0^2$)下降时,系统的黏性力明显增加,这表明颗粒结构的转变并不一定要同流变性质的转变一致.

非布朗悬浮液体的行为表明,在 $\lambda\to\infty$ 的极限下,量纲一的流变性质应当仅仅与 Mn 有关,而与 λ 无关各种剪切应力都可观察到.

21.5.5 薄层结构-颗粒集团的抗剪切稳定性

唐新鲁等人[40]用重量百分比为 20%的 Na-PMA 颗粒和硅油的电流变液研究了电场和剪切场同时存在时层状结构的状况. 他们使用两片平行的可以相对旋转的圆盘状透明电极(相隔 1.25 mm,其中一片可以旋转),透过外筒底部就可以拍摄颗粒结构的形成过程. 图 21.14(a)~(f)分别显示了施加 1.6 kV/mm 的电场 1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 和 9.0 s 后剪切诱发的层状结构演变的过程. 上层电极的旋转速率为 18 rad/min. 在 $t=1.0$ s,极化颗粒聚集成跨越电极空隙的颗粒状结构,当剪切应变随时间增加时,粒

状结构经历了破坏再形成的过程. 在静电力下,层状结构形成并达到平衡态,平衡态的剪切导致的层状结构同电场有关,也和剪切速率有关. 图 21.15 给出了不同条件下的一组平衡态颗粒的结构图,所施加的电场强度越强,层状环的圈数就越多. 他们还发现,在上述设备中,上部旋转电极所受的力矩在层状结构形成的过程中首先增加,然后在形成稳定的结构后力矩值也达到一个平衡值.

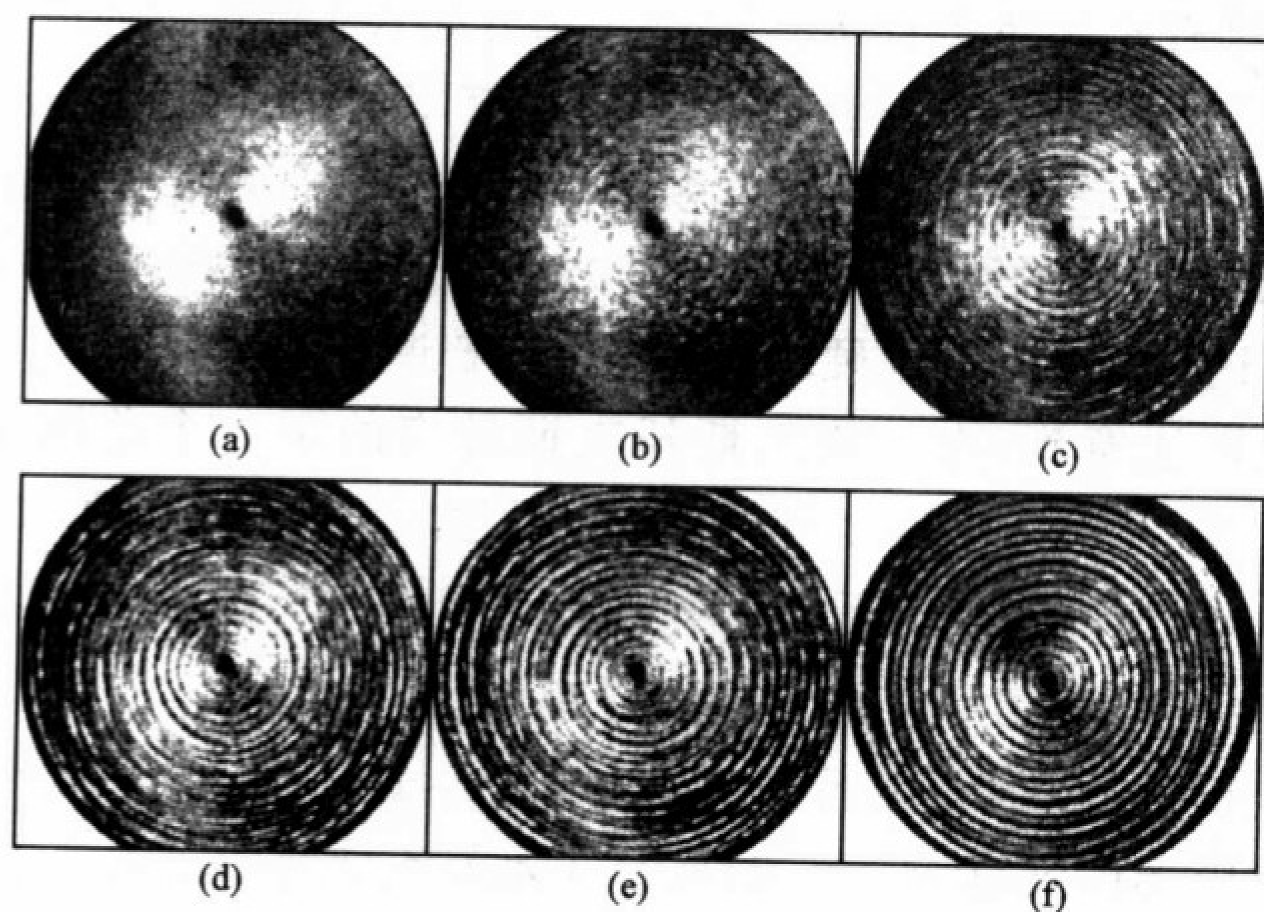


图 21.14　(a)~(f)分别为施加 1.6 kV/mm 的电场 1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 和 9.0 s 后所拍摄到的顶视图
深色区域为极化颗粒聚集团,圆形图的直径为 35 mm.

图 21.16 是在外电场和剪切速率的平面上作者所制备的电流变液可能形成的相图. 在实线之下,该电流变液在施加电场后 5 min 内不存在颗粒结构(均匀流体相,HF). 在虚线之上,在电场施加之后 15 s 内出现剪切导致的层状结构(LS Ⅱ). 在施加电场后至少需要 15 s 才能形成比较清楚的层状结构,这个部分叫做弱层状结构相(LS Ⅰ).

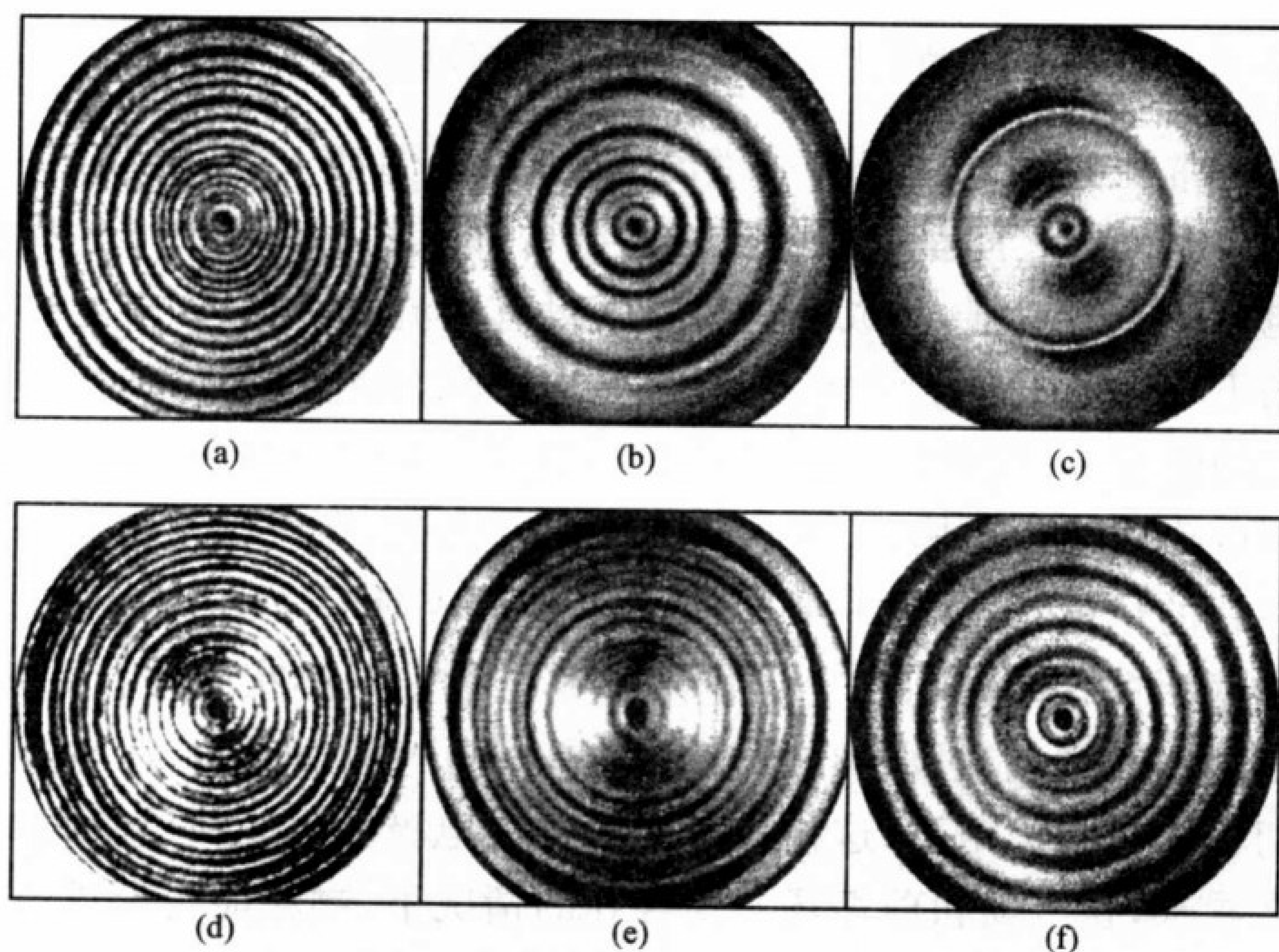


图 21.15 在两个相对旋转的平行圆盘电极之间,不同电场和旋转速率下电流变液平衡态时的层状结构

(a) $\omega=10\,\mathrm{r/min}, E=0.8\,\mathrm{kV/mm}$;(b) $\omega=152\,\mathrm{r/min}, E=0.8\,\mathrm{kV/mm}$;(c) $\omega=360\,\mathrm{r/min}, E=0.8\,\mathrm{kV/mm}$;(d) $\omega=10\,\mathrm{r/min}, E=1.6\,\mathrm{kV/mm}$;(e) $\omega=38\,\mathrm{r/min}, E=1.6\,\mathrm{kV/mm}$;(f) $\omega=360\,\mathrm{r/min}, E=1.6\,\mathrm{kV/mm}$.

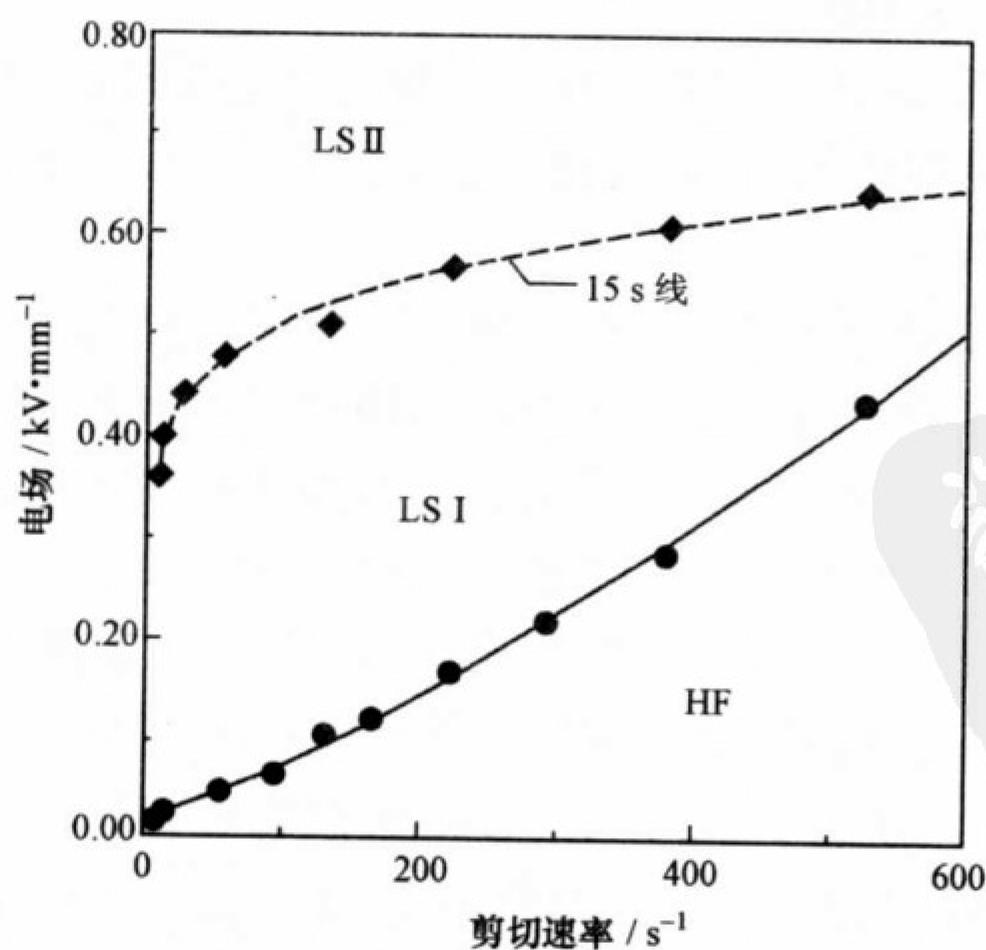


图 21.16 电场和剪切速率参数平面上电流变液的相图

21.5.6 薄片层状结构——电流变活性的判据

通常在介绍电流变液或磁流变液时,人们都十分强调材料在电极(或磁极)之间呈链状甚至柱状结构.但是,并非能成链的材料的电流变活性就强,不成链的材料就没有电流变活性.许多材料在电场下可以形成链状结构,电流变效应也强,在电场和剪切场共同存在的情况下,这种材料的颗粒会形成薄层结构.有些材料在电场下可以形成链状结构,但是电流变效应却不强,在电场和剪切场共同存在的情况下,这种材料的颗粒不会形成薄层结构.然而,有些电流变活性强的材料在电场作用下完全看不到链状或柱状结构,但是仍然表现出较强的电流变活性和较高的剪切应力,在电场和剪切场的共同作用下,这种材料的颗粒在电极间形成薄层状结构.这么看来,在电场和剪切场共同存在的情况下,颗粒能否形成薄层结构,倒是判断一个材料是否是好的电流变液的标准.这种薄层状结构的长度沿剪切场方向,厚度沿外场方向.在平行板电极之间,薄层结构类似于壁状结构;在旋转的平行圆盘之间,薄层结构则类似于圆柱状结构(图 21.17).

有人证明,柱状结构只能在电极间传递非常小的剪切力,而薄层结构却能传递较大的力,也就是说,薄层结构对一个优良电流变液而言是必需的.

在理论部分,人们要理解,为什么柱状结构只能在电极间传递非常小的剪切力?为什么构筑薄层结构对于较强电流变效应而言是必需的?即为什么薄层结构能在极板间传递较大的力?

Fidisko 和 Henley[41]将含水 $BaTiO_3$ 和干燥 $BaTiO_3$ 分别与石蜡油混合,做成电流变液并进行比较,前者有一定的电流变活性(在 6 kV/mm 的电场下,剪切应力为 140 Pa),而后者几乎没电流变活性.图 21.18 显示了两块平行的可以相对旋转的透明电极中的颗粒结构图.在开启 2 kV/mm 的电场 2 min 后,两块电极间没有相对旋转的条件下,由图 21.18(a)和(b)可以看到,这两种电流

变液中均出现一些排列不规则、形状不一的颗粒柱，干燥 $BaTiO_3$ 的电流变液柱的平均直径为 0.61 mm，含水 $BaTiO_3$ 电流变液柱的平均直径为 0.83 mm.

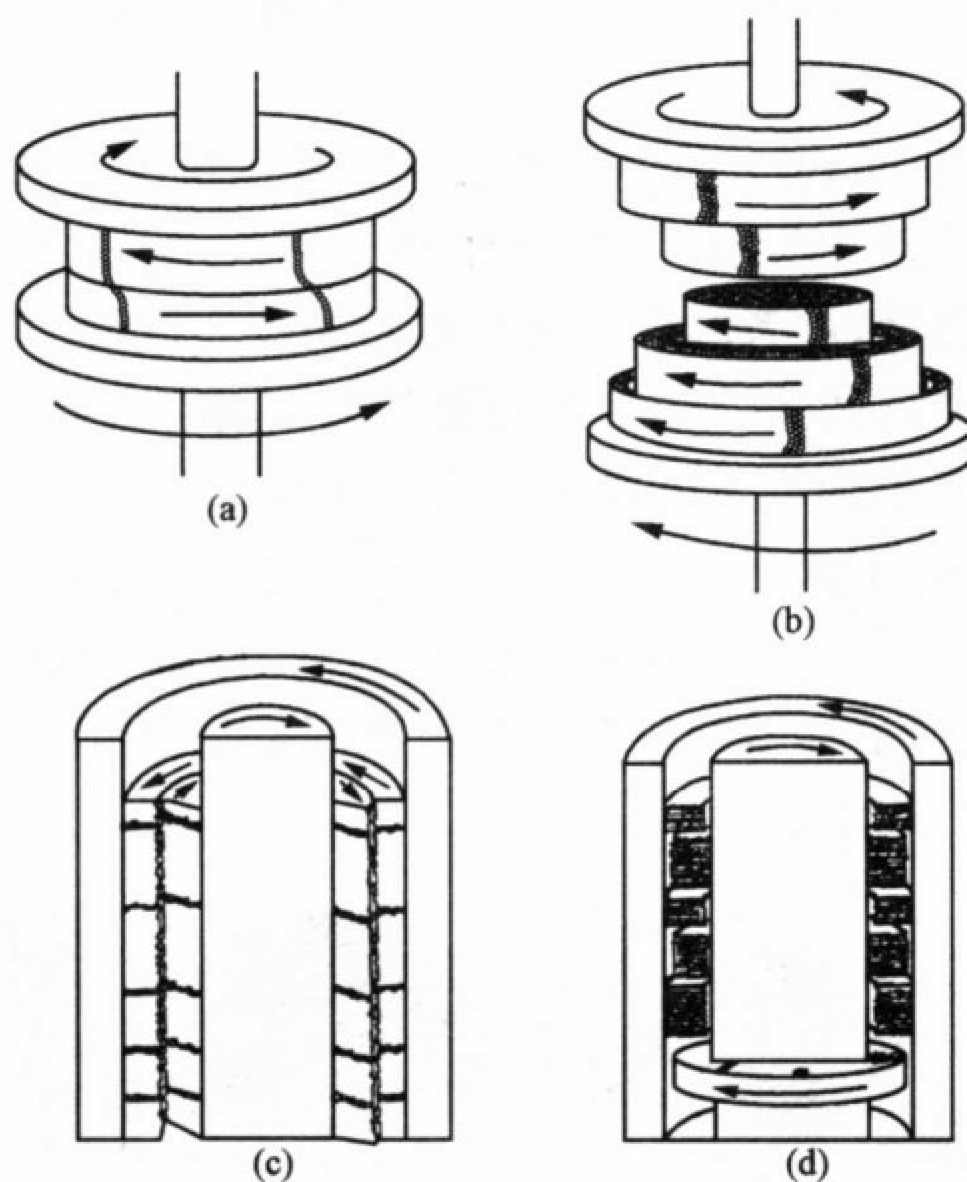


图 21.17 圆盘形和圆筒形电极内电流变液的层状结构示意图[41]

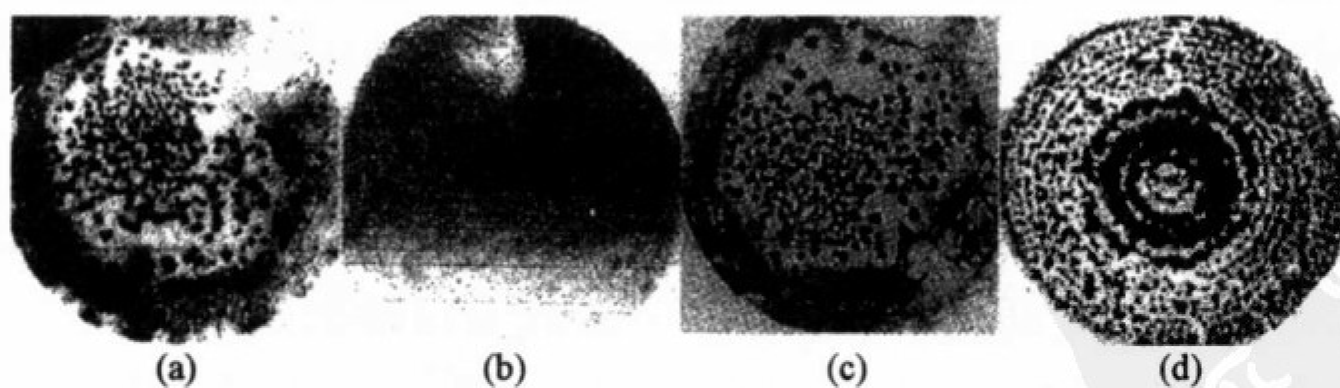


图 21.18 干燥 $BaTiO_3$ 的电流变液((a)，(b))和含水的 $BaTiO_3$ 电流变液((c)，(d))在仅有电场((a)，(c))或电场和剪切场共同作用下((b)，(d))颗粒结构的形成状况

由图 21.18(c)和(d)可以看到，当在电流变液上施加同样的电场，两块电极间再相对旋转(相对转速为 10 rad/min)时，干燥 $BaTiO_3$ 的电流变液中辨不出有什么结构，只呈现灰色颗粒的均匀分布，含水 $BaTiO_3$ 电流变液中却出现明显的层状环形颗粒聚集.

Filisko 和 Henley 还用聚苯乙烯和磺化聚苯乙烯分别制成悬浮液进行上述对比实验. 当电场加到 6 kV/mm 时，前者几乎没有表现出电流活性，后者的剪切力却比它的零场值增加了 400 多倍.

在仅有电场(2 kV/mm)存在而无剪切场存在时，图 21.19(a)中显示出聚苯乙烯电流变液中不规则形状的黑柱，其平均直径为 0.63 mm. 他们注意到，在仅仅施加电场的情况下，一种没有电流变活性的材料仍然会聚集成柱状，但若在施加电场的同时又施加剪切场，电流变活性差的聚苯乙烯电流变液呈灰色，其中没有可辨的颗粒结构(图 21.19(b)).

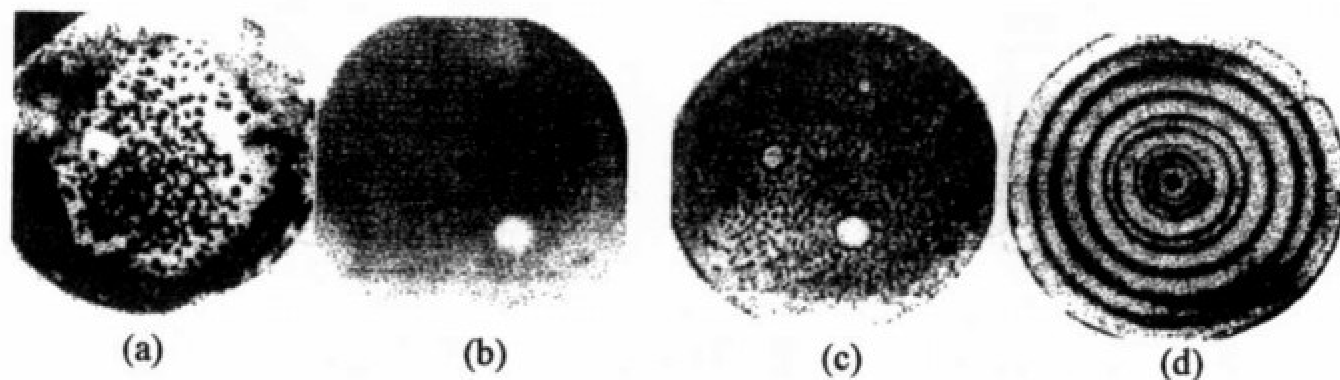


图 21.19　聚苯乙烯电流变液((a),(b))和磺化聚苯乙烯电流变液((c),(d))在仅有电场((a),(c))或电场和剪切场共同作用下((b),(d))颗粒结构的形成状况

在仅施加电场时，磺化聚苯乙烯电流变液中也会出现颗粒的柱状聚集，柱的平均直径只有 0.45 mm. 但在施加电场(2 kV/mm)的同时又施加剪切场(转速为 10 rad/min)，磺化聚苯乙烯悬浮液中出现明显的颗粒层状环形聚集. 层状结构的长度沿着剪切方向，高度等同于两个电极间距，高度的方向等同于电场方向. 但是人们现在还不清楚，究竟是哪些柱没有被破坏，只是通过移动转变为层状结构，还是在剪切初期就被破坏了，然后又重新聚集为层状结构.

Filisko 和 Henley[41,42]观察到数百种电流活性较强的电流变液都具有上述现象. 他们指出，具有电流变活性的悬浮液具备以下显著特征：在方向不平行的电场和剪切场共同作用下，颗粒聚集成薄片层状结构. 他们还指出，一种材料是否具有电流变活性，不是看它能否形成链或形成柱，而是看它能否形成薄层结构.

Pfeil, Graham 和 Klingenberg[43]发展了一个二流体连续相模型，用以描述电流变液和磁流变液中的质量传输. 他们运用质量守恒方程的解证明，在静态悬浮液中颗粒形成柱状结构，而处于剪切悬浮液中的颗粒形成条纹状结构. 形成柱状结构的原因是只有这个结构才能降低极化自由能，在剪切流中形成条纹状结构的原因是剪切流对剪切面中的涨落能起稳定作用.

21.6 巨电流变效应及其机理

21.6.1 巨电流变液的结构和性质

基于偶极子相互作用所描述的电流变模型认为，具有高介电常量的颗粒能引起大的电流变效应，然而许多实验所观察到的结果往往与偶极子相互作用模型的理论预测有很大出入. 实验表明，即使用高介电常量的材料微粒制作电流变液，其强度也不会很高[44]. Tam 等人的论文指出，如果在介电颗粒的外层镀上金属层，然后再包裹高介电常量的介电层，其电流变效应有明显增强[45]. 此外，温维佳等人还观察到另一有趣的现象，即用含水的介电颗粒配制电流变液，其电流变效应大大提高[46]，但这种电流变液由于水易于挥发，难以实用. 水“包裹”后所引起电流变效应增强的现象启发人们设计一种具有很大的分子电偶极矩(molecular dipole moment)的材料，取代水的作用成为一种“永久”性的包裹材料，从而增强电流变效应. 这种材料能克服水分子易被击穿、温度稳定性差等缺点，具有实用性.

2003年，温维佳等制备出一种全新的电流变材料，即一种具有巨电流变效应的纳米颗粒电流变液[47]．之所以称之为"巨"，是因为此类电流变液所表现出的电流变效应远远突破了通常理论所预测到的上限[26]，其剪切强度超过100 kPa；同时，还具有温度稳定性好（10～120℃）、响应时间快（小于10 ms）、电流密度低、抗沉淀以及化学稳定性好等诸多优点．而且，此类电流变液的剪切强度与外加电场呈线性变化关系，而非通常的二次方关系．在理论方面，表面极化饱和模型圆满地解释了巨电流变效应的实验结果．

巨电流变流体由表面包裹有尿素（urea）薄层的 $BaTiO(C_2O_4)_2$ 纳米颗粒（30～70 nm）与硅油混合而成．纳米颗粒由通常的水热法制备[48]，与传统的 $BaTiO_3$ 颗粒的制备方法不同的是，在制备过程中加入少量尿素，使其在颗粒生成后形成一层非常薄的尿素薄层，从而改变了纳米颗粒的表面特性．图21.20(a)是外层含有尿素薄层的纳米颗粒，由图可知，颗粒的尺度在30～70 nm左右，表面尿素薄层的厚度在2～5 nm范围内．无外场时，颗粒均匀悬浮于硅油中（图21.20(b)）．当外加电场作用于电流变液时，纳米颗粒沿电场方向排列成柱状（或称纤维状）结构（见图21.20(c)）．

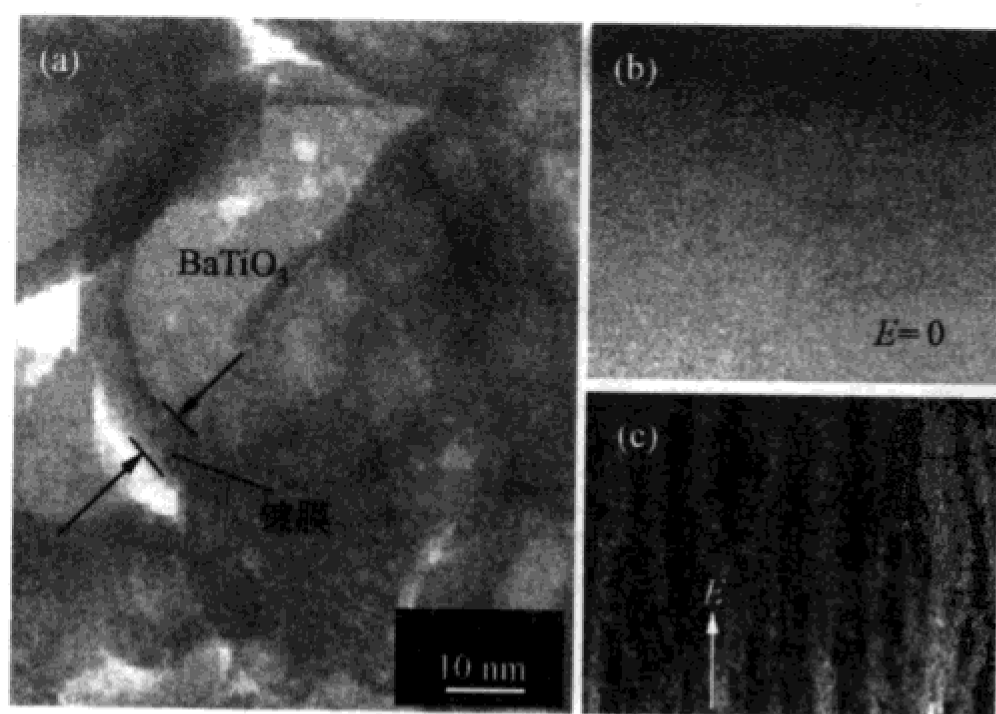


图21.20　巨电流变流体颗粒结构及柱状结构之形成

巨电流变流体的剪切强度随外电场变化的关系如图21.21所

示.此结果是由 Haake RS1 型平行板流变仪测得的，外加电场为方波脉冲.由图可知，当电流变液在没有外加电场时呈液体状态，其屈服应力非常小，当加高于 4 kV/mm 的电场强度时，其屈服应力大于 100 kPa，在去掉电场后又迅速恢复成液体状态.可以看到，当电场强度超过某一临界值之后，电流变液的屈服应力与外电场呈线性增加关系.可以看到有限元模拟结果（实线）与实验观察十分吻合.此外，电流密度和电场强度的平方根关系如左上角小图所示.

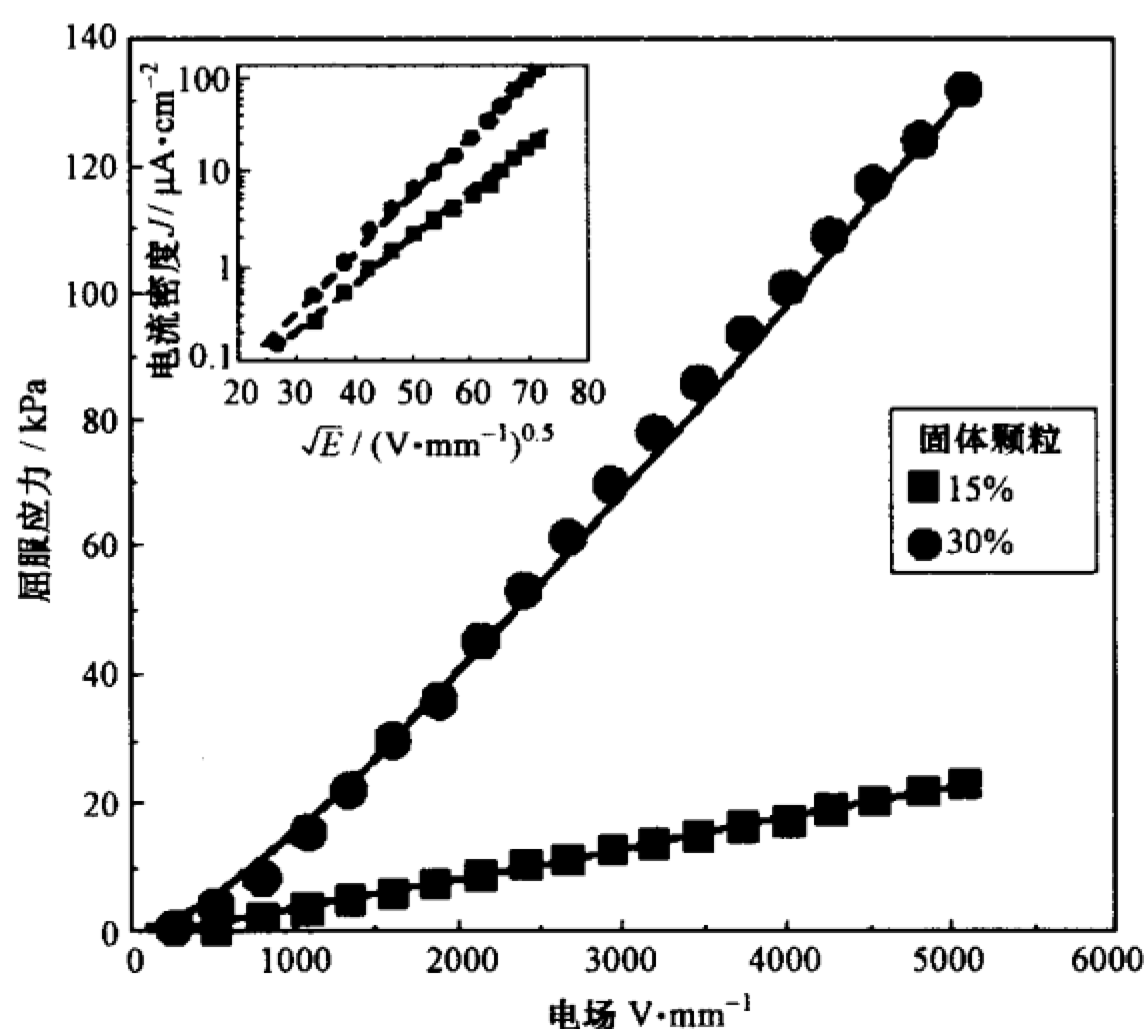


图 21.21 巨电流变流体的剪切强度随外电场变化的关系

21.6.2 巨电流变液的可能机理

为了解释巨电流变效应，温维佳等人提出了一个全新的物理模型.从本质上说，屈服应力来源于电相互作用.为了获得如此巨大的电相互作用，必须在一定程度上造成正、负电荷的有序性.已有的电流变液理论普遍认为，电流变液中的颗粒在电场作用下被极化成电偶极子，形成链状或柱状结构，剪切应力来源于这些电

偶极子间的相互作用. 然而，从实验数据看到，实际测量出的剪切应力比通常电流变液中的数值大 1～2 个数量级，突破了迄今为止理论给出的上限. 这表明，新样品中必存在一种原有理论缺失的新的相互作用机理，这种机理使电作用力得到进一步地释放. 同时我们还注意到，实验中测量出的剪切应力与外加电场的关系几乎是线性的. 从量纲上看，剪切应力具有能量密度的量纲，即 $-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}$(其中 $\boldsymbol{P}$ 是电极化强度，$\boldsymbol{E}$ 是外加电场). 按照通常的模型，$\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 是线性关系，于是剪切强度与外加电场应是二次方的关系，这正是以往实验观察到的. 而现在实验中的线性关系强烈地暗示 $\boldsymbol{P}$ 不依赖于 $\boldsymbol{E}$，换句话说，它应在电场下达到饱和.

温维佳等人的物理图像是：样品加上电压后，颗粒像通常的电流变液那样，先是被极化，颗粒逐渐排成有序的结构. 但是当颗粒相互接触时，如果电场增大到某个阈值，就会在接触部分形成饱和的极化层. 实验上测得的高屈服应力即来源于饱和极化层之间的相互作用.

基于此模型，他们进行了类似晶格计算的数值模拟. 先从一条链中选取两个球作为“原胞”，然后把它们放置在一均匀电场中. 利用有限元的方法，可以从数值上计算出其中的静电场能量

$$W_{es} = -\frac{1}{8\pi}\int_{V_0}\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}\mathrm{d}V - \frac{1}{8\pi}\int_{V_s}E^2\mathrm{d}V - \frac{1}{2}\int_{V_s}\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}\mathrm{d}V - \frac{1}{2}H(\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}_c)\int_{V_s}(\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}_c)\cdot\boldsymbol{P}\mathrm{d}V, \tag{21.49}$$

其中 $\boldsymbol{D}$ 是电位移，V_s 是饱和极化层的体积，V_0 是饱和极化层外的体积，$\boldsymbol{E}_c$ 是当外加电场达到某一阈值(约 60 V/mm)时饱和极化层内的电场. $H(\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}_c)$为一阶跃函数，当 $|\boldsymbol{E}|>|\boldsymbol{E}_c|$ 时 $H(\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}_c)=1$，反之则等于零. 当然，两小球相互接触时，同时需要考虑的还有弹性相互作用能

$$W_{el} = (\Delta L)^{5/2}\frac{2}{5D}\left(\frac{a}{2}\right)^{1/2}, \tag{21.50}$$

其中 a 是小球半径，ΔL 是两球心间距离与 $2a$ 之差，D 为与弹性有关的常数.

在这两种力的相互作用下，小球之间的接触将达到一个平衡位置. 他们把 D 作为调试参量，改变它的大小使得在电场为 2 kV/mm 时计算出的剪切强度和实验值吻合，计算出在不同电场和不同角度下的能量，并由此导出相应电场下剪切强度的大小，计算结果为图 21.21 中的实线所示. 可以看出，计算结果与实验数据十分吻合.

巨电流变效应及说明其机理的理论模型为电流变液研究提出新途径，使电流变液走向技术实用有可能成为现实.

21.7 磁流变液概述

21.7.1 磁流变液现象

磁流变液是磁场中容易磁化的固体微粒分散在油液中形成的悬浮液. 由于微粒的磁导率与基液不匹配，在外场作用下微粒就会受激极化. 正像电流变液可以用电偶极子模型近似处理，磁流变液的极化也可以用磁偶极子模型来近似. 如果偶极子之间的作用力足够强，微粒就会聚集成链，还可能进一步形成柱状或其他结构，发生固、液相分离. 这种结构的改变导致悬浮液的黏性发生巨大的变化，其屈服应力通常可增加几个数量级以上. 该过程可以在瞬间(毫秒数量级)完成，而且是可逆的，并有很好的重复性. 正是由于具有这些性质，所以磁流变液和电流变液被称为智能材料，它们在汽车工业、制造业、建筑业、国防以及医学领域都有着广泛的应用前景.

磁流变液的研究开始于 20 世纪 40 年代后期，Rabinow 首先提出了磁流变的概念[49]. 在这之后，由于磁场转换的速度较慢以及磁流变液材料中悬浮颗粒的沉降性问题，磁流变液同电流变液

一样，经历了一段缓慢发展的时期. 到了 90 年代，很多专利都提出解决磁流变液沉降性问题的方法，人们也改进了磁流变液设备的控制机构，设计出较快的电子控制装置，以提高磁流变液设备的响应速度，这些改进极大推动了磁流变液在应用领域的发展. 目前，美国、德国和日本的很多公司都致力于磁流变液的应用研究，并取得了很大的进展.

从机理上说，磁流变效应和电流变效应是相似的，它们都是在外场下微粒极化导致相互作用的结果. 从结构化过程来看，都可以分成两个阶段，即聚集成链阶段和粗化阶段. 电流变液和磁流变液的主要差别在于它们的边界条件不同. 在外场下，电流变液通常采用导体作为电极，导体边界作为一个等势面会导致镜像偶极子. 由于极板的存在，悬浮液中链结构的物理长度是有限的；但由于镜像偶极子与颗粒偶极子的相互作用，这种链结构却相当于无限长. 而在磁流变液中，通常采用一对线圈来产生磁场，因此不存在镜像偶极子，从而形成有限长的链结构. 无限长的链之间的作用力与有限长的链之间的作用力完全不同，电流变液中的颗粒容易形成较大的结构. 这种结构上的差别会导致不同的流变响应. 这方面的情况还有待人们进一步去研究.

磁流变液的性能与电流变液相比，以屈服应力而言，最近才有强电流变液的报道，而磁流变液早就可达 100 kPa 左右. 电流变液稳定性不够，易受污染影响，导致性能下降，而污染对磁流变液的影响不大. 在减振器的应用中，由于活塞摩擦产生的金属杂质并不会导致磁流变液性能的下降而影响减振效果.

磁流变液的主要缺点是响应时间比较长（一般在 10 ms 左右），而电流变液只有 1 ms，这限制了磁流变液应用于一些要求反应较快的场合；而且，在高磁场强度时，磁性颗粒会发生饱和磁化，限制了剪切强度的进一步提高. 因为磁流变液具有较强的剪切强度，所以已在应用方面受到广泛的重视[50].

当磁流变液处于外加磁场中时，其黏性明显增强，而造成其复

杂的流变特性变化的主要原因是结构元的转化. 在经典理论中，一种结构元不是用真正的系统物理特性表示的，而是用磁偶极矩或用颗粒成链作为结构元来解释磁流变效应. 这种理论模式除了能预言流体流动的黏性特征外，并不能对磁流变流体在变换过程中所必须确定的其他重要的物理特征作出描述，例如流体在流动时，颗粒链为什么会在中间断裂，剪切为什么会变稀，等等. 这些现象也不能用流变学中的宾厄姆模型来解释.

Shulman 和 Kordonskii[51]对磁流变现象作了较好的解释. 他们用具有一定物理特性的微结构，根据悬浮液的流动统计理论，从能量损耗的观点得出了一个稳定态模式. 悬浮液为按一定角度定向排列的互不影响的颗粒的剪切流动. 当受到外加磁场作用时，悬浮液黏性的增加是由于附加能量被结构元的载流子介质消耗，而机械能消耗(即明显的黏性的增加)的程度是由磁流变液体的微结构(颗粒的伸长及其定向排列的角度)、外加磁场强度及剪切率的变化等因素控制的. 由他们的理论可以推导出悬浮液的黏度为

$$\eta = \eta_0\left(1 + \frac{5}{2}\phi + \frac{3}{2}\sin^2\psi_s\right), \tag{21.51}$$

其中 η_0 为载液黏度，ϕ 为颗粒体积分数，ψ_s 为与磁场有关的量：

$$\sin^2\psi_s = \frac{1}{4}(1+\beta^{-2}) - \left[\frac{1}{4}(1+\beta^{-2})^2 - \beta^{-2}\sin^2\theta_H\right]^{1/2}, \tag{21.52}$$

$\beta^{-1} = \mu MH/4\pi\eta a^3 K$，$\theta_H$ 为液体旋转轴和磁场间的夹角，μMH 为力矩，a 为固体颗粒尺度，K 为速度梯度. Hayter 和 Pynn[52]则导出磁流变液的剪切力为

$$\tau = \eta_0\dot{\gamma} + \mu_0 H_e^2\phi\theta_H\frac{\chi^2}{2+\chi}, \tag{21.53}$$

其中 $\dot{\gamma}$ 为剪切率，H_e 为外场场强，χ 为颗粒的磁化率.

21.7.2 磁流变液的材料研究

一般说来，良好的磁流变液必须具备下列性能：(1) 磁流变

流体所具有的磁流变效应是一种可逆变化,必须具有磁化和退磁两种可能性.因此,这种流体的磁滞回线必须是狭窄的,矫顽力较小,而磁导率必须很大,尤其是磁导率的初始值和最大值必须很大.(2)应具有较大的磁饱和,以便最大的磁通量通过悬浮体的横截面,从而给悬浮体内的固体颗粒相互间提供最大能量.(3)在磁场下工作时,全部损耗(例如磁滞现象、涡流现象等)都应是一个很小的量.(4)强磁性粒子的均匀分布率必须始终保持不变,这样才能保证其具有高度的磁化及稳定性能.(5)为了防止磁流变流体被磨损及其性能改变,这种液体必须具备极高的"击穿磁场".(6)一般说来,这种液体的稳定性应不随温度变化,即在相当广泛的温度范围内应具有极高的稳定性.(7)构成磁流变流体的原材料应该价廉.

磁流变液主要由磁性微粒和载液组成.对较大的粉末颗粒,能量上最有利的是多畴结构,这时的静磁能最小.当不存在外磁场时,这种颗粒是非磁性的.当颗粒的尺寸小于一定的临界尺寸时,能量上更有利的是单畴结构.铁的临界尺寸为0.05 μm,氧化铁(Fe_2O_3,长短轴比为10:1)的临界尺寸为0.5~1 μm,钡铁氧体的临界尺寸为1.5 μm, Mn-Bi的临界尺寸为8 μm.因此,通常磁流变液所用的磁性材料都属于铁、钴、镍等多畴材料,它们的比重往往都比连续相(如油、水或其他复杂的混合液体)的比重大.由于材料获得的原因,用得最多的磁性材料是羰基铁粉末.利用羰基铁配制良好的磁流变液,关键问题是要解决好两个稳定性,即尽可能地改善羰基铁细小颗粒在载液中的沉降问题,使其在悬浮液中的均匀分布率尽可能地保持不变以及保持磁流变液在相当广泛的温度范围内的黏度稳定性.磁流变液稳定性的进一步提高是目前磁流变液制备中需解决的关键问题之一.

为了防止磁流变液的分相,以往的做法都是加入各种不同的表面处理剂.表面处理剂的确能改善分散相和连续相之间的界面特性,然而对由比重差所引起的沉降问题却显得有所不足.这是由

于表面处理剂与分散相和连续相的结合主要依靠范德瓦尔斯力，无法克服强磁场作用下和长期使用后的分相.可以把硬磁材料和软磁材料羰基铁同连续相一起充分混合，以改善沉降问题.我们还用一种有机物作为表面处理剂对分散相进行处理.羰基铁在空气中有一层氧化层，可以利用表面处理剂对其进行处理，从而形成化学键，其结合力远远超过范德瓦尔斯力，大大加强分散相与连续相的结合，这样就使磁流变液的分相不稳定性得到了改善.一般地说，当基液不同时，表面处理剂也应不同.表面处理剂能改善分散相与高分子连续相材料之间的界面特性，提高其界面黏合性，改善材料性能.因此，采用适当的表面处理剂对羰基铁进行预处理，然后可以用与其匹配的高分子连续相配制磁流变液.

经红外光谱测试发现，与未处理的羰基铁细粒比较，预处理后的羰基铁细粒在波长为 350 nm 左右时的羟基特征峰已消失，同时，羰基铁细粒的重量有所增加.由此可见，表面处理剂与羰基铁已发生反应.表面处理剂与羰基铁的反应是一个复杂的过程，由此产生了主要是化学键的连接.这个力显然比范德瓦尔斯力大许多.用经过预处理的羰基铁配制磁流变液，其固体颗粒分布比较均匀，分散相与连续相的分相情况也有所缓和.在外加磁场情况下搅拌，连续相已不再析出，在强磁场(0.4 T)下，硬磁材料也不再析出.另外，相对于未进行表面处理的磁流变液，经过相同时间的放置，连续相的析出量大大减少.

用不同表面处理剂预处理的羰基铁配制磁流变液，可发现化学成分、结构相似的表面处理剂对羰基铁和基液的连接作用基本接近，使得固体颗粒在连续相中的均匀性基本一致，磁流变液的分相改善情况及其流变效应也基本相似.

现代磁畴理论能较圆满地解释铁磁体磁化过程的所有特征，这也是磁流变特性的理论基础之一.在磁流变液中，对磁流变效应产生主要影响的是作为铁磁介质的羰基铁，每个微小颗粒的羰基铁都可以看成一个小的铁磁体.在这个铁磁体中，相邻铁原子间存

在着非常强的交换耦合作用,促使相邻原子的磁矩平行排列,形成磁畴的自发磁化饱和区域.在没有外磁场作用时,每个磁畴中各个原子的磁矩排列取向一致,但对不同的磁畴,其磁矩的取向各不相同.磁畴的这种排列方式使每一颗羰基铁细粒处于能量最小的稳定状态,因此对所有羰基铁细粒而言,平均磁矩为零,颗粒不显磁性.在外磁场的作用下,磁矩与外磁场同方向排列时的磁能低于磁矩与外磁场反方向排列时的磁能,结果是自发磁化磁矩与外磁场成小角度的磁畴处于有利地位,磁畴体积逐渐扩大,而自发磁化磁矩与外磁场成较大角度的磁畴体积逐渐缩小.这时羰基铁颗粒的平均磁矩不等于零,因而固体颗粒对外显示磁性,开始按序排列,颗粒相连成链.由于此时外磁场强度较弱,所以链的数量、长度、粗细以及牢度等都较弱,剪断这些链所需的外力并不是很大.随着外磁场不断增大,取向与外磁场成较大角度的磁畴全部消失,留存的磁畴开始向外磁场的方向旋转,此时磁流变液中链的数量增加,长度、粗细以及牢度等都得到加强,因此磁流变液对外所表现的剪切应力增强.再继续增加磁场,使所有磁畴沿外磁场方向整齐地排列,这时磁化达到饱和(磁流变液中链的数量剧增,链与链交合形成柱),磁流变液的剪切应力也达到饱和.很明显,要提高磁流变液的剪切应力,在相同的磁场条件下,就必须增加作为磁介质的羰基铁含量,以提高磁流变液的剪切应力.图 21.22 给出羰基铁含量不同时的磁流变液屈服应力.在 0.4 T 的外场下,磁流变液屈服应力可达 60 kPa 以上.

使用磁流变液的研究人员都会发现,磁流变液过一段时间会变稠.美国 Lord 公司的研究人员专门研究了这种“使用变稠”(in-use-thickening)现象.磁流变液的剪切应力已经能够满足大多数应用.对大多数应用而言,颗粒沉降也不是大问题,因为大多数磁流变器件本身就是一个很好的搅拌器.只要液体不结成一块硬块(即只是所谓的软沉降),那么在使用中不要花费太多时间,液体就变得均匀了.但是“使用变稠”现象却着实是个大问题.一些磁流变

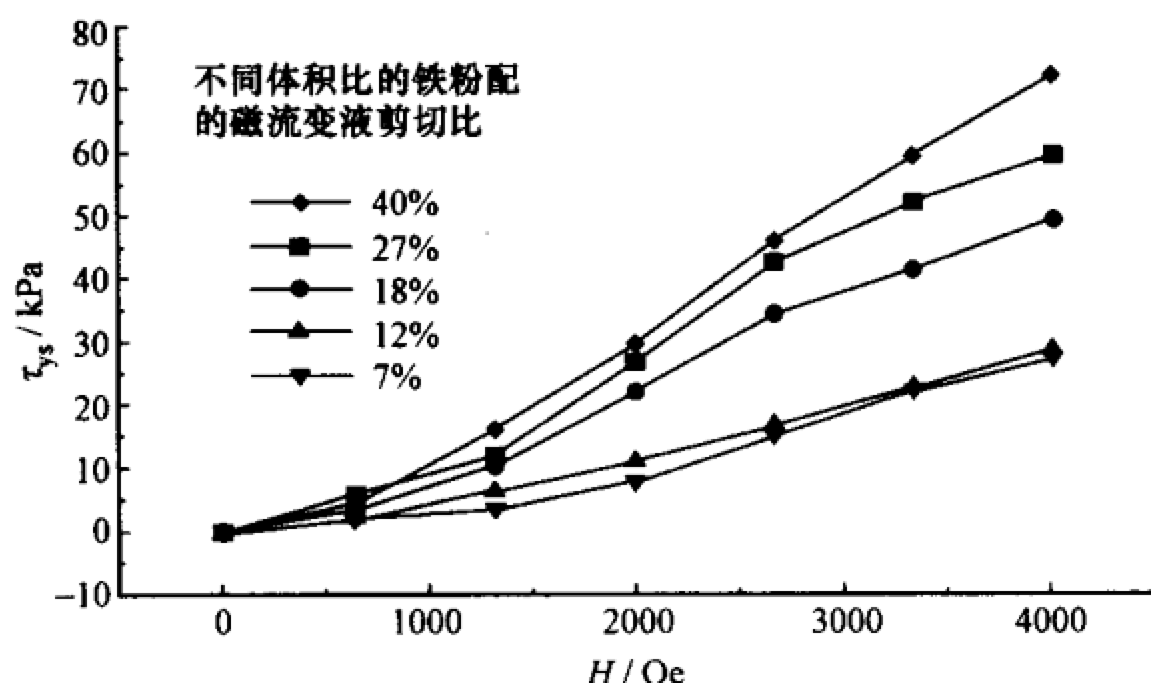


图 21.22 羰基铁含量对磁流变液屈服应力的影响

液装在减振器里，以 800 mm/s 的速度经过 600（原液），1200（MRX-135GD 型磁流变液）或 20 000 000 次（MRX-135JD 型磁流变液）循环后，其零磁场下的剪切应力已经从原来的约 150 N 变为约 450 N，这个问题大大拖延了 Lord 公司磁流变液减振器的推广. Lord 公司有一个 6 人小组，经过三年的努力，找到了“使用变稠”现象的原因并解决了这个问题. 现在，经过改进的 MRF-126KD 型磁流变液等超过 10 000 000 次的循环后，其零磁场下的剪切力几乎不变，经过约 25 000 000 次的循环后，其零磁场下的剪切力从原来的大约 150 N 变为不到 200 N.

21.7.3 磁流变液的应用

磁流变液已开始得到较为广泛的应用. 美国 Lord 公司研制了不少磁流变液的产品. 一种是磁流变液的卡车座位减振器，全长不过 15 cm，有效的流体需要量仅为 0.3 cm^3，用于产生磁场的电力消耗为 15 W. 这种磁流变液减振器可以直接替代普通减振器，使卡车座位的振幅减少到 50%～20%. 他们的磁流变制动器的最大传输力矩为 7 N・m，最大转速为 1000 rad/min，最大吸收功率为 700 W，输入功率低于 10 W. 这种制动器也被制成可以程控的航空练习设备. 最近，他们还发展了一种 180 kN 的磁流变减振器.

可控的磁流变液减振器减小桥梁钢缆在大风中的摆动,已在我国洞庭湖桥得到应用,并计划在正兴建中的我国最长的苏通长江大桥上使用.

磁流变抛光系统用于研磨、抛光大透镜,可达到很高的精度.日本东北大学则把磁流变液研磨抛光技术运用到研磨抛光精细模具的侧壁上.

磁流变橡胶是将羰基铁掺入天然橡胶中,然后在磁场中固化,制成磁流变橡胶.在固化过程中,磁性颗粒沿磁场方向排成链.同磁性颗粒混乱排列的磁流变橡胶相比,颗粒按链式排列的磁流变响应要大得多,可以通过施加磁场改变磁流变橡胶的刚性系数和阻尼系数.用磁流变橡胶制成汽车上使用的轴瓦,运用汽车电瓶升高通过轴瓦附近磁场线圈的电流,可以将轴瓦的弹簧刚性系数线性地提高25%,而其响应时间约为10 ms.

尽管在电流变液和磁流变液的机理、材料和应用方面我们已经作了大量研究,然而对其基本原理的认识还有待深入,材料的发展也大有余地.可以预期,通过进一步的研究工作,电流变液和磁流变技术将成为更广泛的应用技术.

参考文献

[1] Winslow W M. J. Appl. Phys., 1949, 20: 1137

[2] Halsey T C, Toor W. Phys. Rev. Lett. 1990, 65: 2820; Halsey T C. Science, 1992, 258: 761

[3] Tao R, Sun J M. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 398

[4] Chen T J, Zitter R N, Tao R. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 2555

[5] Tao R, Jiang Q. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 205

[6] 美国能源部.电流变液评估报告, 1992. 5

[7] 翁文剑.浙江大学博士论文,1993

[8] Parthasarathy M, Klingenberg D. Mater. Sci. & Eng., 1996, R17: 57,(及其参考文献)

[9] Friedberg R. Phys. Rev. B, 1992, 46: 6582

[10] Davis M H. Quart. J. Mech. Appl. Mech., 1964, 17: 499
[11] Arp P A, Mason S G. Coll. Polym. Sci., 1977, 255: 566
[12] Foulc J N, Atten P, Felici N. J. Electrostat., 1994, 33: 103
[13] Chen Y, Sprecher A F, Conrad H. J. Appl. Phys., 1991, 70: 6796
[14] Anderson R A. Langmuir, 1994, 10: 2917
[15] Clerex H J H, Bossis G. Phy. Rev. E, 1993, 48: 2721
[16] Bonnecaze B T, Brady J F. Proc. R. Soc. Lond. A, 1990, 430: 285
[17] Siu Y L, Wan J T K, Yu K W. Phys. Rev. E, 2001, 64: 051506
[18] Khusid B, Acrivos A. Phys. Rev. E, 1995, 52: 1669
[19] Anderson R A. In: Tao R. ed. Electrorheological Fluids, Mechanisms, Properties, Structure, Technology, and Applications. Proc. 3rd Int. Conf. Electrorheological fluids, Carbondale, Illinois, USA, October 15—16, 1991. Singapore: World Scientific, 1992. 81
[20] Davis L C. Appl. Phys. Lett., 1992, 60: 319
[21] Gast A, Zukoski C. Adv. Colloid. Sci., 1989, 30: 153; Halsey T, Toor W. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 2820
[22] Block H, Kelly J P. J. Phys. D. Appl. Phys., 1998, 21: 1661
[23] Weiss K D, Carlson J D, Coulter J P. J. Intell. Mat. Sys. Struct., 1993, 4: 13
[24] Kim Y D, Klingenberg D J. Polym. Prep., 1994, 35: 389
[25] Zukoski C F. Ann. Rev. Mater. Sci., 1993, 23: 57
[26] Ma H, Wen W, Tam W Y, Sheng P. Adv. in Phys., 2003, 52: 343
[27] Ma H, Wen W, Tam W, Sheng P. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 2499
[28] Klingenberg D et al., J. Chem. Phys., 1989, 91: 7888; 1991, 94: 6160
[29] See H, Doi M. J. Phys. Soc. Jpn., 1991, 60: 2778
[30] Klingenburg D J, Zukoski C F, Hill J C. J. App. Phys., 1992, 73: 4644
[31] Hass K C. Phys. Rev. E., 1993, 47: 3362
[32] Davis L C. Phys, Rev. A, 1992, 46: R719
[33] Inoue A, In: Carlson J D, Sprecher A F, Conrad H. ed. Electrorheological Fluids. Proc. 2nd Conf. ER fluids, Raleigh, NC, USA. August 7—9, 1989. Lancaster: Technomic, 1990. 176
[34] Davis L C, Ginder J M. In: Filisko F E, Havelka K O. ed. Proc. of the Electrorheological Materials and Fluids Symposium, Washington, DC, USA, August 21—22, 1994, New York: Plenum, 1995

[35] Felici N, Foulc J N, Atten P. In: Tao R, Roy G D. ed. Electrorneological Fluids. Mechanisms. Properties. Technology. and Applications. Proc. 4th Int. Conf. Electrorheological Fluids, Feldkirch, Austria, July 20—23, 1993. Singapore: World Scientific, 1994. 139

[36] See H, Doi M. J. Phys. Soc. Jpn., 1992, 61: 3984

[37] Ginder. J M, Davis L C, Ceccio S L. In: Filisko F E, Havelka K O. ed. Proc. Electrorheological Materials and Fluids Symposium. Washington, DC. USA, August 21—22, 1994. New York: Plenum, 1995; Ginder J M, Ceccio S L. J. Rheol., 1995, 39: 1322

[38] Ginder J M, Davis L C. In: Tao R, Roy G D. ed. Electrorheological Fluids. Mecnanisms. Properties. Tehnology. and Applications. Proc. 4th Int. Conf. Electrorneological Fluids. Feldkirch, Austria, July 20—23, 1993. Singapore: World Scientific, 1994. 267

[39] Melrose J R. Mol. Phys., 1992, 76: 635; Melrose J R, Heyes D M. J. Chem. Phys., 1993, 98: 5873

[40] Tang X, Li W H, Wang X J, Zhang P Q. J. Mod. Phys. B. 1999, 13: 806

[41] Filisco F E, Henley S. In: Tao R. ed. Proc. 7th Int. Conf. ER and MR fluids, Honolulu, Hawaii, July 19—23, 1999. Singapore: World Scientific, 2000. 143

[42] Henley S, Filisco F E. Inter. J. Mod. Phys. B, 2002, 16: 2286

[43] Pfeil K V, Graham M D, Klingenberg D J. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 188301

[44] Lu K, Wen W, Li C, Xie S. Phys. Rev. E., 1995, 52: 6329

[45] Tam W, Yi G, Wen W, Ma H, Loy M, Sheng P. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2987

[46] Wen W, Ma H, Tam W, Sheng P. Phys. Rev. E, 1997, 55: R1294.

[47] Wen W, Huang X, Yang S, Lu K, Sheng P. Nature Materials, 2003, 2: 727

[48] Clark I J, Takeuchi T, Ohtori N, Sinclair D C. J. Mater. Chem., 1999, 9: 83

[49] Rabinow J. AIEE Trans., 1948, 67: 1308; Rabinow J, US Patent, 1951, 2-575-360

[50] Zhou L, Wen W, Ping Sheng. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 1509

[51] Shulman Z P, Kordonskii V I, et al. Magnetohydrodynamics, 1984, 20: 233

[52] Hayter J B, Pynn R. Phys. Rev. Lett., 1983, 49: 1103

第 22 章　非线性、涂层和动态电流变效应①

第 21 章论述电流变液时，由于篇幅所限，不可能对各种效应进行具体分析. 本章中，我们将对上一章提到过的几种影响电流变液特性的重要效应进行具体定量分析.

电流变液是高介电常量(或高电导率)颗粒悬浮在低介电常量(或低电导率)基质中形成的悬浮体，是一类流变性质受外加电场控制的软物质材料. 电流变效应产生的原因是外场作用下电流变液中颗粒表面的极化电荷及由其产生的感应相互作用. 在电流变效应的作用下，电流变液中的颗粒在很短的响应时间内聚集成链，链又聚集成柱[1,2]. 快速的场致固-液相变使得这种材料具有广泛的工业应用，而且对于实验和理论研究也十分重要. 从 Winslow 实验发现电流变材料至今已半个多世纪[3]，理论预测电流变液的结构、响应时间和屈服应力仍是一个重要的问题[4,5].

虽然实验支持极化模型[6,7]，但是现有的简单模型很难解释一些新的实验结果，例如由于晶体材料的各向异性，晶体颗粒上不仅有作用力，而且有力矩. 人们已知道，表面涂上其他材料的涂层颗粒，可以大幅度提高电流变效应[8,9]. 当颗粒处于含一定量水的基质液体中时，也可以提高电流变效应. 水对于电流变效应的作用也是一个需要认真研究的问题[10—13].

在绝大多数电流变液实验中，外加场都是非常强的. 最近 Klingenberg 及其合作者的实验使我们看到强电场会引起非线性电流变效应[14]，但是目前对于颗粒相互作用的非线性特征效应还

---

① 本章由香港中文大学物理系余建华撰写. 本文曾受到香港特别行政区研究资助委员会基金(基金号：CUHK4284/00P)资助. 撰稿人感谢顾国庆及温子佳的合作.

一无所知.对这些实验数据的理论分析是迫切需要的,它对于这一研究具有关键性的意义.我们用一个自洽的机理来研究颗粒相互作用的非线性效应,通过这一机理,可以把最近获得的线性多重镜像法[15]转变为计算非线性电流变液中颗粒间相互作用的非线性方法[16,17].

迄今为止,所有理论在推导颗粒间的感应相互作用时都假定颗粒是静止的[5,18—21].实际的情形是,流动的液体对颗粒有作用力和力矩,在力和力矩的作用下颗粒有平移运动和旋转运动[22],例如电流变液中的剪切流对于颗粒有力矩,使颗粒绕其中心旋转[22].最近的实验表明,旋转颗粒间的感应力显著地不同于现有电流变效应的理论值[23].为了解释这一效应,我们建立了一个描述旋转颗粒表面极化电荷弛豫过程的模型,并采用麦克斯韦-瓦格纳理论研究了偶极矩的极化弛豫时间[24].

在本章的3节中,我们将从第一原理出发,分别对涂层电流变效应、非线性电流变效应和动态电流变效应进行系统的理论分析.

22.1　涂层电流变效应

我们已知道,对系统加水或者使用涂金属层的颗粒能得到良好的电流变效应[25,26],对于含水较少的电流变液,水滴会聚集在颗粒的表面,使得悬浮液体中含水较少.我们研究具有三分量的电流变液、发展元胞模型来计算有效介电常量,模型的基础是利用浸于有效介质中的双涂层球.而且,我们将采用谱表示方法来分析各种参量是如何影响有效介电常量的[27].谱表示的优点是能把材料参量和微结构的几何信息相互分离,电流变液任何微结构方面的变化都只反映在谱函数上,这就提供了一种研究电流变系统的方法,并可获得优化电流变效应的条件.

22.1.1 低浓度极限的谱表示

对于二分量的系统,采用谱表示是方便的[27]. 我们先定义约化响应 $w=1-\varepsilon_e/\varepsilon_m$和谱参量 $s=1/v$(其中 $v=1-\varepsilon_i/\varepsilon_m$). 可以证明,$w$ 一般可以写成以下形式[27]:

$$w(s) = \sum_n \frac{F_n}{s - s_n}, \tag{22.1}$$

其中 s_n 是第 n 个响应的极点,留数 F_n 满足以下求和规则:

$$\sum_n F_n = p, \tag{22.2}$$

这样就给出了第一组分的体积分数.

考虑介电常量为 ε_i 的低体积分数球形杂质分散在介电常量为 ε_m 的基质中形成的二分量系统,系统的有效介电常量由低浓度极限的式子给出:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_m + 3p\varepsilon_m b = \varepsilon_m + 3p\varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m}, \tag{22.3}$$

其中 p 是杂质的体积分数,$b=(\varepsilon_i-\varepsilon_m)/(\varepsilon_i+2\varepsilon_m)$是偶极因子.

如果我们用谱表示改写低浓度极限的表示式,就得到约化响应

$$w(s) = \frac{p}{s - 1/3}, \tag{22.4}$$

于是我们就确定了一个位于 $s_1=1/3$ 的极点,留数为 $F_1=p$. 借助于谱表示的形式,我们确定优化电流变效应的条件为优化 $w(s)$需要有一个小的 s,这意味着一个大的 $\varepsilon_i/\varepsilon_m$ 或大的颗粒与基质之间的介电常量对比度. 从物理上讲,这就是一个大的偶极因子以及大的偶极力. 下面我们就把这一结果推广到有限体积分数. 对于宏观均匀的介质,这需要求解与介质微结构细节有关的边值问题,这是一项极端困难的工作. 我们采用另外一种方法,即有效介电常量的自洽解方法.

22.1.2　二分量系统的元胞模型

元胞模型的基本思想是把电流变系统分割为一些元胞，因为在斑图形成的初始阶段颗粒是相互分开的. 考虑由介电常量为 ε_1 的球形杂质分散在介电常量为 ε_2 的基质中形成的二分量系统，我们为每个球建立 Wagner-Seitz 元胞，并且除一个元胞外都用介电常量为 ε_m 的假想均匀介质替代原来的复合介质，剩下的那个元胞用一个涂层颗粒来替代，颗粒的核和涂层的介电常量分别为 ε_1 和 ε_2. 于是有效介电常量 ε_e 可由低极限表达式精确地给出：

$$\varepsilon_e = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m b_1 = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) + (\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)x_1 y}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) + 2(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)x_1 y}, \tag{22.5}$$

其中 b_1 是单个涂层球的偶极因子，f 是无穷小的体积分数，x_1 是核和涂层材料间的偶极因子：

$$x_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \tag{22.6}$$

$y=(r_1/r_2)^3$ 是核与整个涂层球的体积比(r_1 和 r_2 分别是核与涂层球的半径，要选择得当，以获得正确的涂层球的体积分数 p).

利用方程(22.5)可以自洽地获得有效介电常量. 如果我们分别把 y 看做 p 并把 ε_m 看做 ε_e，那么方程(22.5)就成为 ε_e 的自洽方程，因此就有 $b_1=0$. 结果我们就得到以下方程：

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_2}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_2} = p\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \tag{22.7}$$

这就是著名的 Maxwell-Garnett 公式. 于是，元胞模型通过求解分散在基质中的涂层球的自洽方程，提供了另一种推导二分量电流变液有效介电常量的方法.

如果把方程(22.7)的解改写成谱表示的形式，我们就得到

$$w(s) = \frac{p}{s - (1-p)/3}. \tag{22.8}$$

这里取用小的 s 或大的介电常量对比度有利于获得最佳电流变效

应，但是二分量的情形不大容易调节. 为了提高可调度，在电流变系统中引进附加的材料分量，我们将看到三分量系统具有更大的可调度.

22.1.3 三分量系统的元胞模型

我们把元胞模型推广到三分量的情况，办法是考虑双涂层颗粒分散在介电常量为 ε_m 的基质中. 双涂层具有介电常量为 ε_1 的球形核，两同心球形涂层的介电常量分别为 ε_2 和 ε_3. 不失一般性，我们令核、内涂层和外涂层的半径分别为 $r_1=y_1^{1/3}$，$r_2=y_2^{1/3}$ 和 $r_3=1$，含双涂层颗粒的复合介质的有效介电常量 ε_e 为

$$\varepsilon_e = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m b_2(\varepsilon_1,\varepsilon_2,\varepsilon_3,\varepsilon_m,y_1,y_2), \tag{22.9}$$

其中 f 是无穷小的体积分数，b_2 是双涂层球的偶极因子[16,28]：

$$\begin{aligned} b_2 = &\{y_2[(\varepsilon_2+2\varepsilon_3)(\varepsilon_3-\varepsilon_m)+(\varepsilon_2-\varepsilon_3)(2\varepsilon_3+\varepsilon_m)y_2] \\ &+x_1y_1[2(\varepsilon_2-\varepsilon_3)(\varepsilon_3-\varepsilon_m)+(2\varepsilon_2+\varepsilon_3)(2\varepsilon_3+\varepsilon_m)y_2]\} \\ &/\{y_2[(\varepsilon_2+2\varepsilon_3)(\varepsilon_3+2\varepsilon_m)+2(\varepsilon_2-\varepsilon_3)(\varepsilon_3-\varepsilon_m)y_2] \\ &+2x_1y_1[(\varepsilon_2-\varepsilon_3)(\varepsilon_3+2\varepsilon_m)+(2\varepsilon_2+\varepsilon_3)(\varepsilon_3-\varepsilon_m)y_2]\}, \end{aligned} \tag{22.10}$$

x_1 是核与涂层之间的偶极因子：

$$x_1 = \frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}.$$

由自洽条件，我们再次令 $\varepsilon_m=\varepsilon_e$ 和 $b_2=0$，于是得到以下方程：

$$\frac{\varepsilon_e-\varepsilon_3}{\varepsilon_e+2\varepsilon_3} = y_2\frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_3)y_2+(2\varepsilon_2+\varepsilon_3)x_1y_1}{(\varepsilon_2+2\varepsilon_3)y_2+2(\varepsilon_2-\varepsilon_3)x_1y_1}, \tag{22.11}$$

这是把 Maxwell-Garnett 公式推广到三分量的情形. 以下我们对于具有复介电常量的涂层材料求解方程(22.11).

22.1.4 三分量系统的谱表示

我们已知道，掺入一定量的水或者在颗粒表面涂一层导电材料能提高电流变效应[29]. 水和导电材料具有依赖频率的响应，可由复介电常量来描述. 我们讨论的只是涂层具有复响应的情况，把

$y_1=p, y_2=y, w=1-\varepsilon_e/\varepsilon_3, x=\varepsilon_1/\varepsilon_3, v=1-\varepsilon_2/\varepsilon_3$ 和 $s=1/v$ 代入方程(22.11)，就得到下式给出的约化响应：

$$w(s)=\frac{3y\{y[s(2+x)-2]-p(3s-2)[s(x-1)+1]\}}{y[s(2+x)-2](3s+y-1)-p[s(x-1)+1][(3s-2)y+2]}, \tag{22.12}$$

其中 $p=V_c/V$ 是核的体积分数，$y=(V_c+V_s)/V$. 在核体积 $V\to 0$ 的极限下，w 简化为 $3y/(3s-1+y)$，我们重新得到二分量系统的谱表示. 把方程(22.12)分解为部分分式，我们得到 $w=P_1+P_2+P_3$，P_1，P_2 和 P_3 分别为[28]

$$P_1=\frac{F_1}{s-s_1},\quad P_2=\frac{F_2}{s-s_2}, \tag{22.13}$$

$$P_3=\frac{3p(x-1)}{p(x-1)-(x+2)}. \tag{22.14}$$

非共振项 P_3 与 y 无关，F_1 和 F_2 分别是极点 s_1 和 s_2 的留数：

$$F_1=\frac{(y-p)\{2p(x-1)[s_1(x-1)+1]+y(x+2)[s_1(x+2)-2]\}}{y[p(x-1)+(x+2)]^2(s_1-s_2)}, \tag{22.15}$$

$$F_2=\frac{(y-p)\{2p(x-1)[s_2(x-1)+1]+y(x+2)[s_2(x+2)-2]\}}{y[p(x-1)+(x+2)]^2(s_2-s_1)}, \tag{22.16}$$

这些留数满足求和规则：

$$F_1+F_2=\frac{(y-p)[2p(x-1)^2+y(x+2)^2]}{y[p((x-1)-(x+2))]^2}. \tag{22.17}$$

当 $x=1$ 时上式等于 $y-p$，与预期的相一致[27]. 极点 s_1 和 s_2 位于

$$s_1=\frac{-a_2+\sqrt{a_2^2-4a_1a_3}}{2a_1},\quad s_2=\frac{-a_2-\sqrt{a_2^2-4a_1a_3}}{2a_1}, \tag{22.18}$$

其中 $s_1<s_2, a_1=3y[p(x-1)-(x+2)], a_2=3y(p+2)+(1-y)\times[y(x+2)+2p(x-1)], a_3=2(p-y)(1-y)$. 我们已经把三分量系统的有效介电常量改写为谱表示的形式，从谱表示中可以

看出，三分量系统比二分量系统具有大得多的可调度. 这里也是较小的 s 较为有利，不过也可以通过调节微结构参量(例如体积分数和涂层厚度)提高极点 s_1，从而实现优化电流变响应的目的.

对于 $p=0.1$，我们在图 22.1 中画出留数 F_1 和 F_2，也对于 $x=\varepsilon_1/\varepsilon_3=0.5, 1.0, 2.0, 4.0$ 和 6.0 分别画出极点 s_1 和 s_2 对于厚度参量 $y-p$ 的依赖关系(我们选用 $y-p$ 而不是 y，这是因为 $y-p$ 相应于涂层的体积比). 由图 22.1 我们看到，一方面，对于 $y=1$(厚涂层极限)以及 $y=p$(薄涂层极限)，s_1 分别为零，它的极大值在从 $y-p=0.2(x=0.5)$ 到 $y-p=0.4(x=6.0)$ 的区域中；和 s_1 不同，s_2 从 $y=p$ 处的 1 开始单调地下降到 $y=1$ 处的值. s_1 的值一般比 s_2 的值小. 另一方面，当 y 从 $y=p$ 上升到 $y=1$ 时，F_1 单调地从零上升到它的极大值. 对于 F_2，它从 $y=2$ 处的零上升到极大值，然后下降到 $y=1$ 处的值.

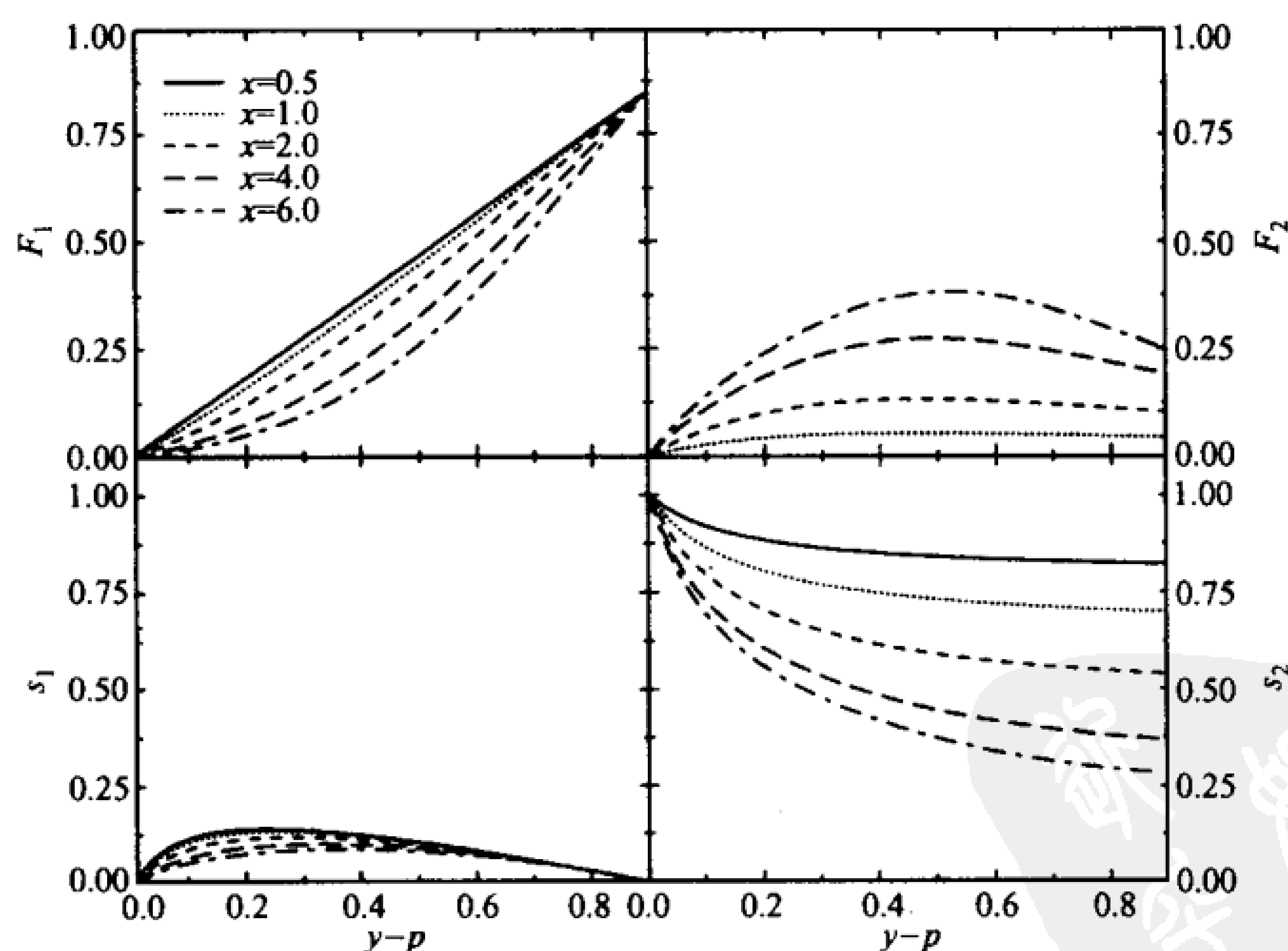


图 22.1 在复数涂层情况下谱表示的留数 F_1，F_2 和极点 s_1，s_2

通常涂层的体积分数是很小的，因此我们只讨论较小的 $y-p$ (即 s_1 比 s_2 小一个数量级的情况). 对于水，s 的实部具有小的负

值.考虑谱表示

$$w(s)=\frac{F_1}{s-s_1}+\frac{F_2}{s-s_2}+P_3, \tag{22.19}$$

如果我们调节参量 p,y 或 x 使得 s_1 接近于 s,w 的负值会更大.由于 $w=1-\varepsilon_e/\varepsilon_3$,较大的负值 w 使我们能得到更大的有效介电常量,因此约化响应 w 由共振项 P_1 支配.

22.1.5 具有液态水涂层的介电核

分析了涂层球的几何信息之后,我们现在考虑电流变液的材料参量.假定水的介电常量在低频时服从德拜公式:

$$\varepsilon_w=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{1-i\omega\tau}, \tag{22.20}$$

其中 ε_0 和 ε_∞分别是静态和高频介电常量,τ 是水的弛豫时间.假定核和基质的介电常量 ε_1 和 ε_m 是频率无关的,我们定义 $x=\varepsilon_1/\varepsilon_m$.在室温下取 $\varepsilon_0=80$ 和 $\varepsilon_\infty=5.5$,在低频率下我们从方程(22.20)得到的材料参量 s 是复数,具有小的实部与虚部.

弛豫时间的确依赖于水滴的定域环境,且有多种贡献,这只能通过实验以经验的方式研究[26].在我们的计算中,为方便起见,用了常数弛豫时间.我们的模型计算中将取 $s=-0.02+i0.02$.对于硅油,根据纯度的不同介电常量可以取 2.2~2.8 之间的值,因此我们取平均值 2.5;其虚部虽然不为零,但在我们的计算中取为零.

为了显示共振项 P_1 和 P_2 的贡献,在图 22.2 和 22.3 中,对于 $x=1,p=0.1,s_r=-0.01,-0.02,-0.05$ 和 $s_i=0.001,0.01,0.02,0.05$,我们分别画出 P_1 和 P_2 对于 $y-p$ 的曲线(s_r 和 s_i 分别是材料参量 s 的实部和虚部).一方面,我们取 $s_r<0$,是因为水在低频的介电常量具有大的实部.比较图 22.2 和 22.3,我们发现 P_2 比 P_1 小几个数量级,这里只仔细分析 P_1.对于同一 s_r 值,较小的 s_i 使 $\mathrm{Re}P_1$ 更负,另一方面,对于小的 s_i,$\mathrm{Im}\ P_1$ 也是小的,于是具有小的介电损耗,因此对于小的 s_i,有效介电常量将有很大的增强.我们再变动 s_r 的值,可以看到,当 s_r 上升时 $\mathrm{Re}P_1$ 和 $\mathrm{Im}P_2$ 的值都上升.

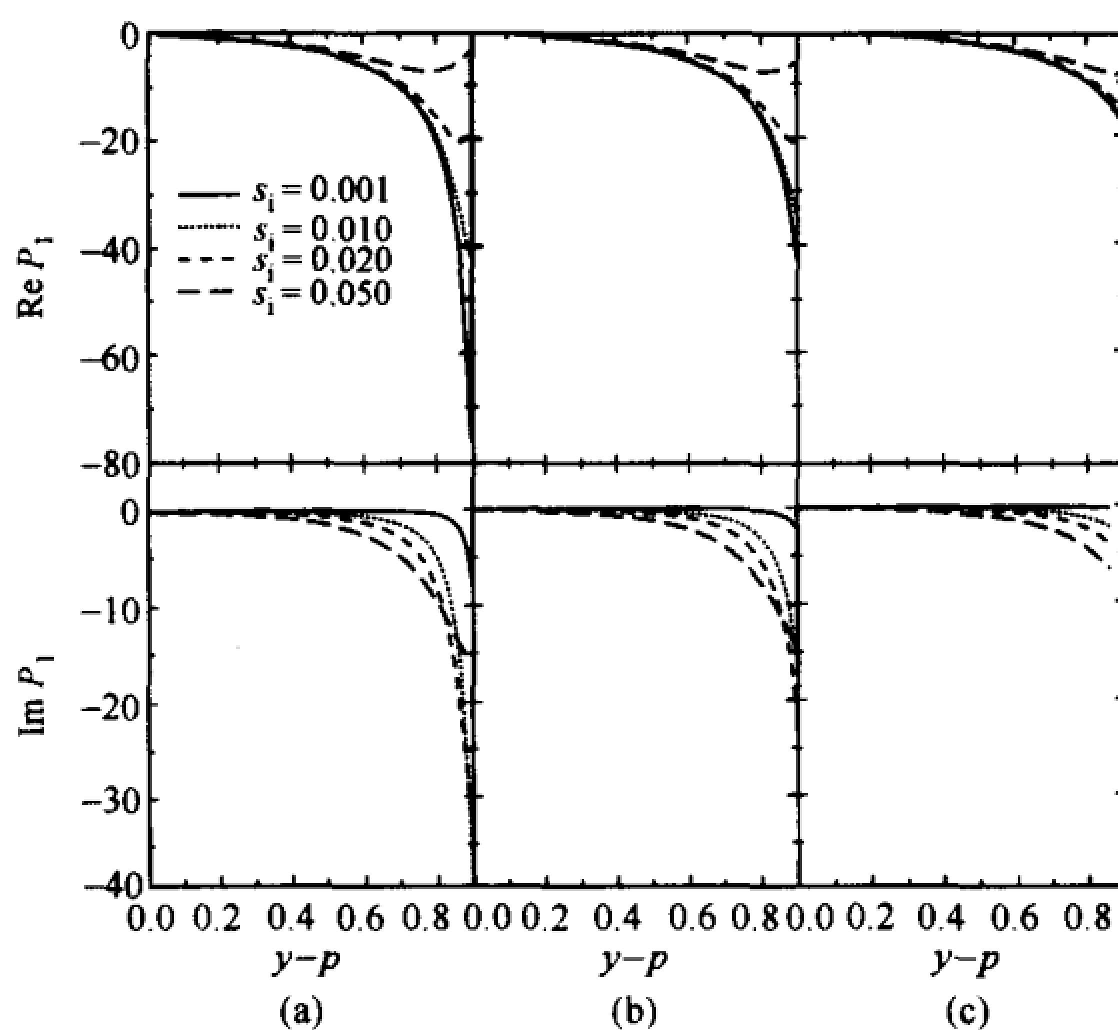


图 22.2 主共振项 P_1 的实部和虚部

(a) $s_r=-0.01$;(b) $s_r=-0.02$;(c) $s_r=-0.03$.

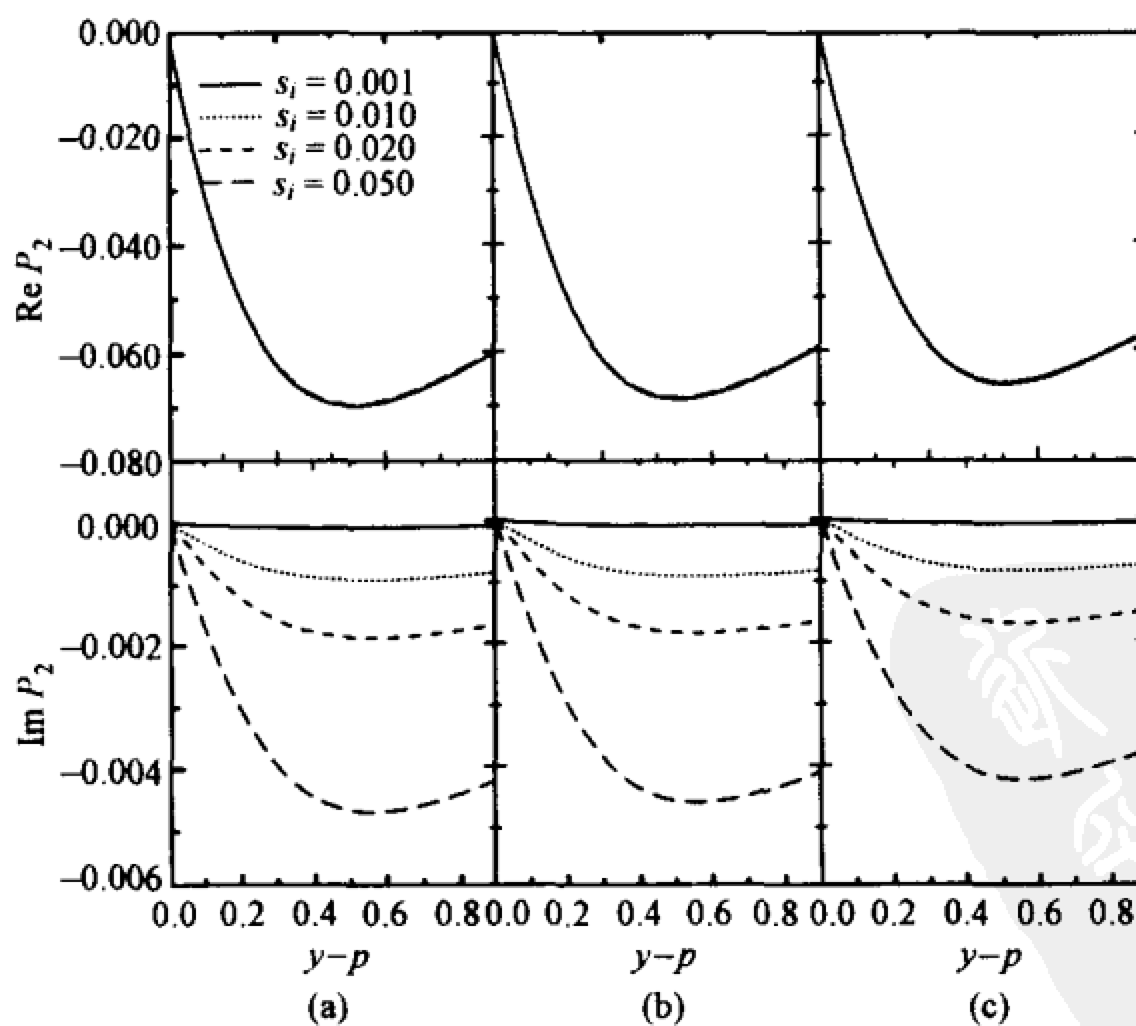


图 22.3 次共振项 P_2 的实部和虚部

(a) $s_r=-0.01$;(b) $s_r=-0.02$;(c) $s_r=-0.05$.

与二分量系统的情况不同，非共振项 P_3 对有效介电常量也有贡献. 对于大的 x，它的贡献是显著的. 非共振项 P_3 与 y 无关，因此对于小的 $y-p$，当共振项的贡献微不足道时，P_3 将对 w 有主要的贡献. 对于 $x=0.5$，P_3 是正的，于是就压低了 w 的增强. 当 x 很大时，w 对 x 的依赖关系是重要的，不过随着 $y-p$ 的上升，w 主要依赖于 P_1 的贡献.

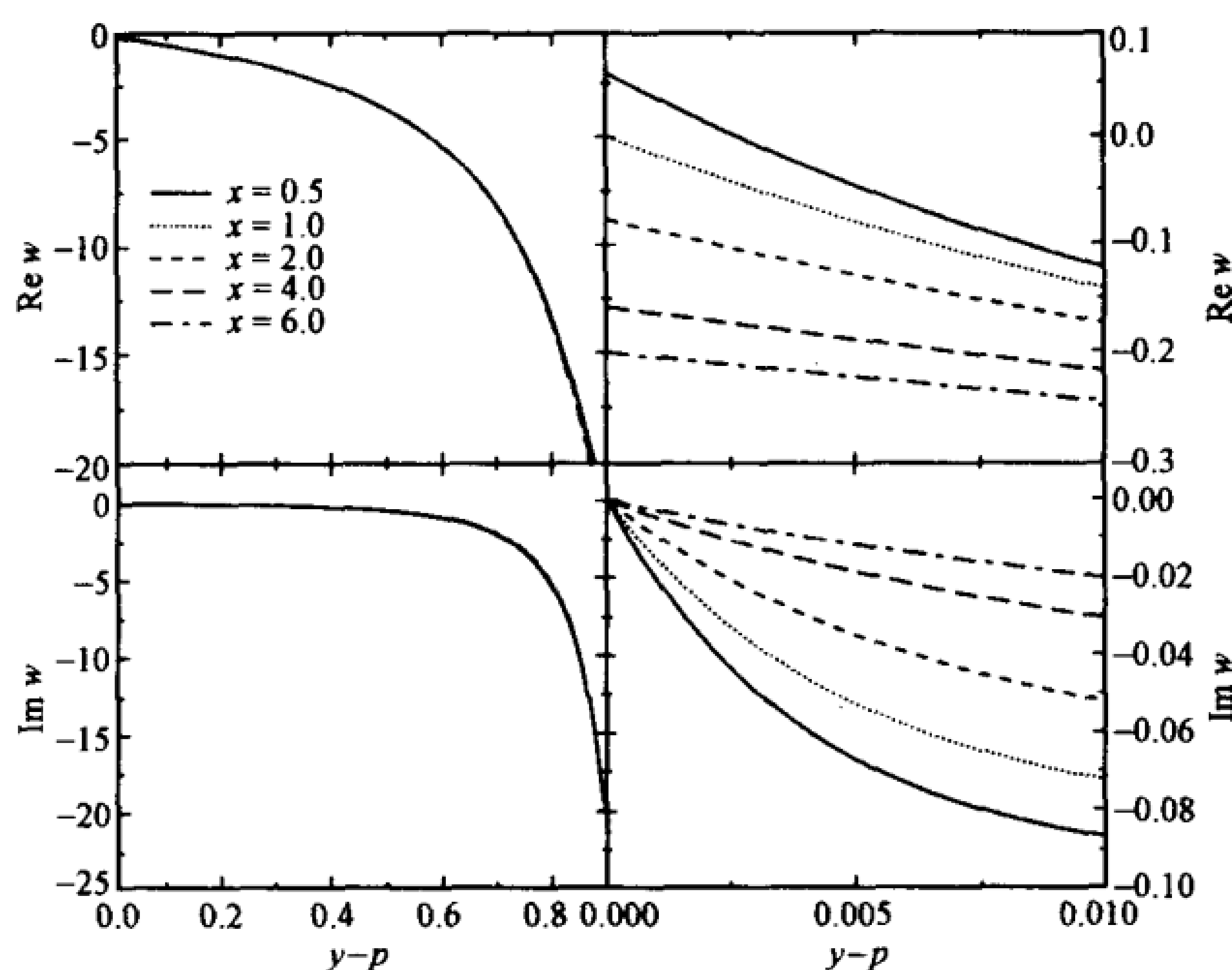


图 22.4　在水涂层的情况下约化响应 w 的实部和虚部

为了考查 x 对结果的效应，我们在图 22.4 中对于 $x=0.5$，1.0，2.0，4.0 和 6.0 以及 $s=-0.02+i0.02$ 和 $p=0.1$，分别画出 Re w 和 Im w. 由图 22.4(a)可以看到，当 y 从 $y=p$ 上升到 $y=1$ 时，Re w 单调地下降，当 $y\approx0.6$ 时，Re w 急剧跌落到 $y=1$ 处的值. 对于不同的 x 值，约化响应 w 的曲线互相都靠得很近，这表明 x 对于 w 只有很小的效应. 现在我们只分析较小的 y，在这一极限，对于约化响应起主要作用的是非共振项 P_3，这是合乎逻辑的，因为涂层材料只有小的体积分数(即少量的水). 当 y 上升时，约化响应也渐渐上升，涂层材料的效应变得重要. 不同 x 值的曲线间

的距离非常小. 对于小的 y 值，我们看到 w 的增强主要起源于 x 的变化(即来自非共振项 P_3)，随着 y 的上升，非共振项变得不重要. 如图 22.4(a)所示，在 $y\approx0.6$ 处虚部 $\mathrm{Im}\,w$ 比实部 $\mathrm{Re}\,w$ 的下降势头更猛，对于 $y<0.6$，$\mathrm{Im}\,w$ 仍然很小.

以上结果被用来解释温维佳和陆坤权的实验结果[29]. 文献[29]的工作发现，图斑形成的速率与掺入的水量有关，但未对这一影响电流变液有效介电常量的效应作解释. 根据上述理论，我们认为，掺少量的水，水滴会聚集在球的表面，使得油中的水相对稀少. 以上的讨论和计算结果表明，约化有效响应 w 的值随水量的上升而上升，因此使有效介电常量上升. 我们的结果也表明，有效介电常量大体上与 x 无关，这也与实验结果相吻合[29].

22.2 非线性电流变效应

电流变液的理论研究通常只考虑电偶极子近似[2,5]，现在看来这是把问题过分简化了. 由于在这些研究中忽略了多体和多极子相互作用，预测的屈服应力的大小和实验测量值相差一个数量级，因此需要发展更为精确的模型. Klingenberg 及其合作者根据拉普拉斯方程的数值解提出了一对相同颗粒之间相互作用力的经验公式[19]. Davis 采用了有限元方法[30]；Clercx 和 Bossis 对球形颗粒表面极化进行完整的多极子处理，计算的精度达到 1000 阶多极子[31]. 我们最近发展了积分方程法，该方法可以避免在颗粒表面拟合复杂的边界条件，因此可以用于非球形颗粒和多组分的悬浮体系统[32]. 这些方法在很大程度上缩小了理论与实验的差距.

另外，在极大多数电流变液实验中，外加场都是非常强的. 最近 Klingenberg 及其合作者的实验使我们看到，强电场会引起非线性电流变效应[14]，但是目前对于颗粒相互作用的非线性特征的效应还一无所知. 下面我们用自洽的机理来研究颗粒相互作用的非线性效应[33].

22.2.1　介电球对的多重镜像法

我们首先考虑一个教科书上的经典问题[34]：在与半径为 a 的理想导电球距离 r 的位置放一个点偶极子 p，偶极子的方向与偶极子-球心的连线相垂直，导体球内部的电场为零，球外的电势则可用镜像法求出．我们在球内离中心 r' 处放一个像偶极子 p'，像偶极子及其与中心的距离分别为 $p'=-p(a/r)^3$ 和 $r'=a^2/r$．若点偶极子的方向与轴平行，那么 $p'=2p(a/r)^3$．

下一步我们考虑距离为 r、半径均为 a 的两个理想导电球1和2，处在介电常量为 ϵ_2 的基质中．假定两个导体球是电中性的，并施加一个电场 $\boldsymbol{E}_0=E_0\boldsymbol{e}_z$（$E_0$ 为常数），感应面电荷会对每个导体球产生一个偶极矩 $p_0=\epsilon_2E_0a^3$．球1的偶极矩 $p_0^{(1)}$ 在球2中感应一个像偶极子 $p_1^{(1)}$，偶极子 $p_1^{(1)}$ 又在球1中感应一个像偶极子，结果就形成了多重镜像．类似地，球2的偶极子 $p_0^{(2)}$ 在球1中感应一个像偶极子 $p_1^{(2)}$，并因此形成另一组多重镜像．多重镜像服从一组差分方程，这组差分方程可以精确求解[16]．

现在我们只需把以上结果推广应用于一对介电常量均为 ϵ_1 的介电球．外加电场为 $\boldsymbol{E}_0=E_0\boldsymbol{e}_z$，球内的感应偶极矩为

$$p_0=\epsilon_m E_0 b a^3, \tag{22.21}$$

b 是偶极因子：

$$b=\frac{\epsilon_1-\epsilon_m}{\epsilon_1+2\epsilon_m}. \tag{22.22}$$

对于介电球前点偶极子的横向场和纵向场，推广的公式分别为 $p'=-\epsilon p(a/r)^3$ 和 $p'=2\epsilon p(a/r)^3$，因子 ϵ 是介电常量对比度：

$$\epsilon=\frac{\epsilon_1-\epsilon_m}{\epsilon_1+\epsilon_m}. \tag{22.23}$$

利用多重镜像法的思想，对于横向场，我们导出每个球的总偶极矩为

$$\frac{p_{\mathrm{T}}}{p_0}=(a\operatorname{sh}\alpha)^3\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{(-\epsilon)^{2n-2}}{(a\operatorname{sh}n\alpha+a\operatorname{sh}(n-1)\alpha)^3}+\frac{(-\epsilon)^{2n-1}}{(r\operatorname{sh}n\alpha)^3}\right]. \tag{22.24}$$

我们已经把 p_0 取做偶极矩的单位,参量 α 满足

$$\mathrm{ch}\alpha = \frac{r^2}{2a^2} - 1; \tag{22.25}$$

同样对于外加纵场有

$$\frac{p_{\mathrm{L}}}{p_0} = (a\mathrm{sh}\alpha)^3 \sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{(2\varepsilon)^{2n-2}}{(a\mathrm{sh}n\alpha + a\mathrm{sh}(n-1)\alpha)^3} + \frac{(2\varepsilon)^{2n-1}}{(r\mathrm{sh}n\alpha)^3}\right]. \tag{22.26}$$

我们要指出的是,以上的推广只是近似的,因为镜像法对于电介质球更为复杂[17]. 不过,在 $\varepsilon\to 1$ 的极限下,以上的表达式能回到理想导电球的正确结果,因此我们认为,对于高介电常量对比度(即 $\varepsilon\to 1$),这一近似是有效的. 通过把这些解析表达式和积分方程方法的数值结果作比较,我们检验了方法的有效性[32]. 球之间的横向力为

$$F_{\mathrm{T}} = E_0 \frac{\partial p_{\mathrm{T}}}{\partial r}; \tag{22.27}$$

同样对于纵向外场有

$$F_{\mathrm{L}} = E_0 \frac{\partial p_{\mathrm{L}}}{\partial r}. \tag{22.28}$$

22.2.2 非线性电流变效应的自洽机理

我们现在可以考虑电流变效应的非线性特征. 考虑到悬浮颗粒具有非线性介电常量,流体为线性电介质的情形,介质的非线性特征实际上是一个依赖于场的介电常量 $\tilde{\varepsilon}_1=\varepsilon_1+\chi_1\langle E_1^2\rangle$,它依赖于球内的平均电场 $\langle E_1^2\rangle$[9](χ_1 是球内的非线性介电常量),换言之,球内的电位移-电场关系为

$$\boldsymbol{D}_1 = \varepsilon_1\boldsymbol{E}_1 + \chi_1\langle E_1^2\rangle\boldsymbol{E}_1 = \tilde{\varepsilon}_1\boldsymbol{E}_1. \tag{22.29}$$

这里作了一个近似,即假定球内的定域场是均匀的,这就是所谓的退耦近似[15],我们已证明这一近似可得到精确结果的下界[15]. 从以上考虑可以清楚地看到,非线性效应从两处进入力的表达式,即由偶极因子以及由介电常量对比度 ε 进入无穷级数方程(22.24)

和(22.26). 如后面将看到的，后者将产生偏离非线性点偶极子的结果.

我们在方程(22.27)和(22.28)里用 $\tilde{\varepsilon}_1$ 替代 ε_1，这样可以计算颗粒之间的力，也就是说，我们必须以自洽的方式计算球内的定域场. 通过考虑一个颗粒浸在体积为 V 的基质中的复合介质的有效介电常量，可以很方便地计算球内的电场. 对于一个二分量的复合介质，有效介电常量 ε_e 为

$$\varepsilon_e = \frac{1}{E_0 V}\int_V \varepsilon(\boldsymbol{r})\,|\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}V = \frac{f\varepsilon_1}{E_0^2}\langle E_1^2\rangle + \frac{(1-f)\varepsilon_2}{E_0^2}\langle E_2^2\rangle, \tag{22.30}$$

f 是分量的体积分数. 对于处于横向外场内的一对球，有效介电常量的表达式为

$$\varepsilon_e = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m(2bp_T/p_0). \tag{22.31}$$

利用方程(22.31)可以计算球内的电场：

$$\langle E_1^2\rangle = \frac{1}{f}E_0^2\frac{\partial\varepsilon_e}{\partial\varepsilon_1} = 6E_0^2\varepsilon_m\left[b\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\frac{p_T}{p_0}\right) + \left(\frac{p_T}{p_0}\right)\frac{\partial b}{\partial\varepsilon_1}\right], \tag{22.32}$$

p_T/p_0 已由方程(22.24)给出. 对于非线性特征的方程(22.29)，先用 $\tilde{\varepsilon}_1$ 代替 ε_1，然后自洽地求解方程(22.32)[15]，就可以确定球内的定域场以及球之间的力.

纵向场的情况下，可以用大体上同样的方式来计算颗粒的相互作用力.

22.2.3　结果和讨论

如果我们不考虑球之间的相互极化，那么只要注意非线性偶极矩的变化为 $\tilde{p}=\beta E_0+\gamma E_0^3+\cdots$($\beta$ 和 γ 是常数)，就可以导出点偶极子之间的作用力. 既然颗粒间的作用力 F 和 $\tilde{p}^2$ 一样变化；我们就得到 $F=(\beta E_0)^2(1+cE_0^2+\cdots)$($c$ 是常数). F/E_0^2 对 E_0^2 的关系为一条直线.

为了演示颗粒间作用力的非线性效应，我们分别画出在横向

外场的情况下 F_T/E_0^2 对于 E_0^2 的曲线(图 22.5)和在纵向外场的情况下 F_L/E_0^2 对于 E_0^2 的曲线(图 22.6),其中非线性系数 $\chi_1=0.01$, 0.1,距离参量 $\sigma=r/2a=1.1$, 1.5. 在这两种情况下,选择球和基质的介电常量分别为 $\epsilon_1=2$ 和 $\epsilon_m=1$. 虚线是 PD 的结果,实线是多极子或多重感应偶极子(multiple induced dipole,简称 MID)的计算结果. 对于外加横向场(或纵向场),多极子相互作用使 MID 场合的力的绝对值一般比 PD 场合的小(或大).

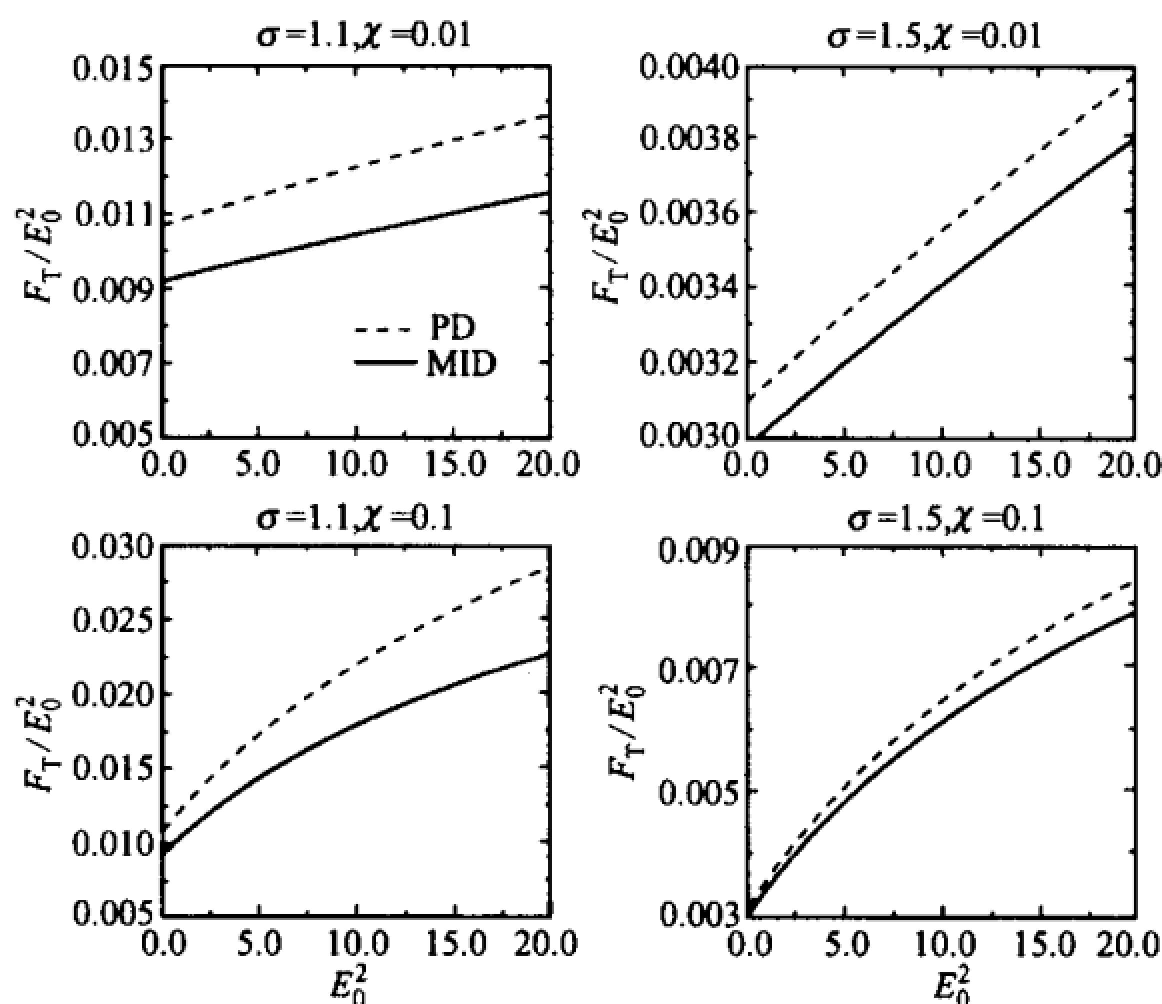


图 22.5 横向外场情况下力与外场平方间的关系
颗粒间的约化距离 $\sigma=1.1$ 和 1.5.

以下我们集中讨论横向外场的情况,纵向外场的情况是类似的. 我们首先考虑弱非线性($\chi_1=0.01$)的情况. 在图 22.5 中看到,在 PD 和 MID 两种场合,F_T/E_0^2 对于 E_0^2 几乎都以线性的方式变化. 对于 MID 的情况,虽然总偶极矩(方程(22.24))不同于点偶极矩 p_0,我们仍然可以把 F_T/E_0^2 展开到 $\chi_1\langle E_1^2\rangle$ 的一阶项,这就解释了 F_T/E_0^2 对于 E_0^2 的线性行为. 即使对于小的颗粒间距($\sigma=1.1$),这一线性行为也是主要的. 当 $E_0^2\to 0$ 时,我们回到线性的结果.

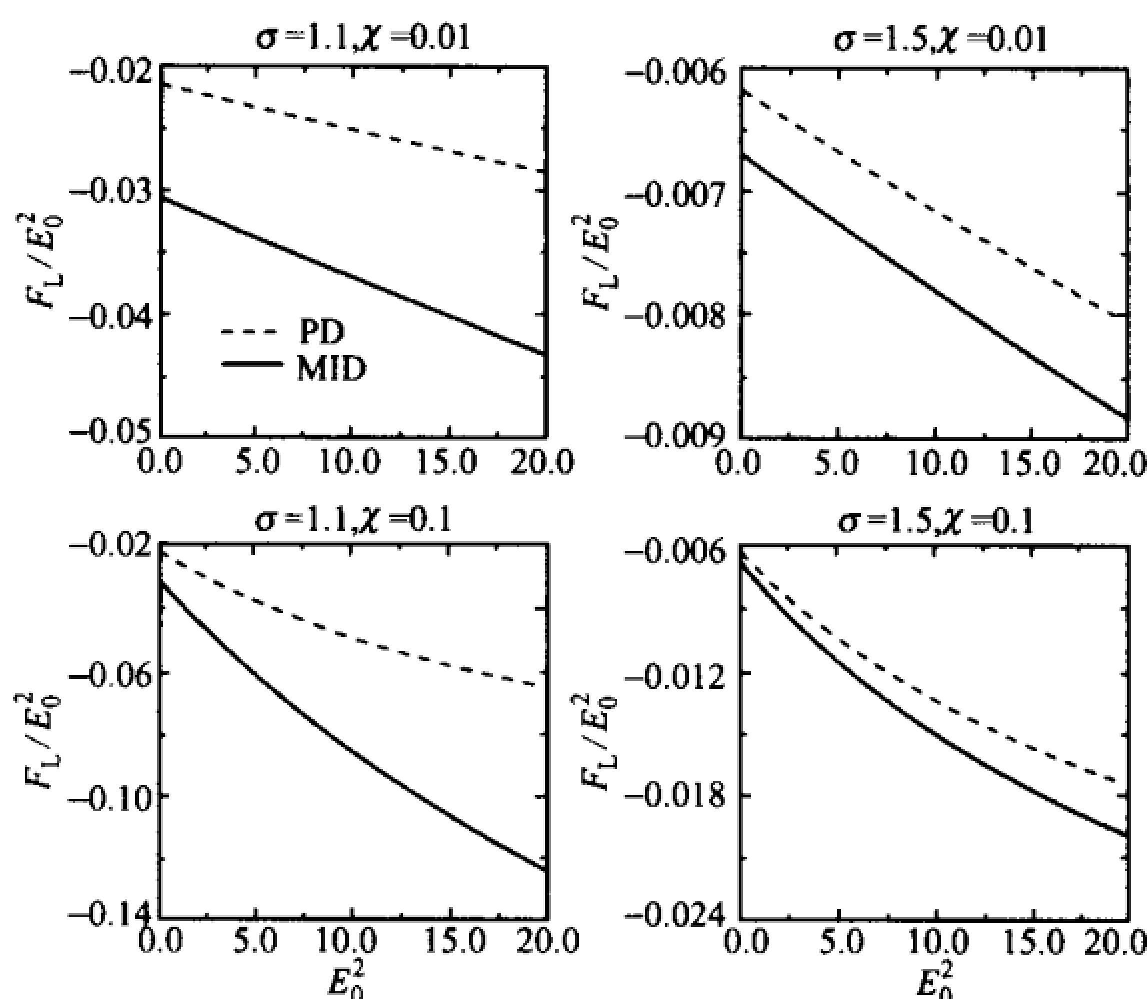


图 22.6　纵向外场情况下的力与外场平方间的关系
颗粒间的约化距离 $\sigma=1.1$ 和 1.5.

现在我们讨论非线性系数较大($\chi_1=0.1$)的情况,这时出现了对于线性关系的显著偏离.曲线的坡度随 E_0^2 的增加而减小,这表示力对于 E_0^2 的依赖关系持续减弱.

我们也用同样的方法研究了颗粒为线性介质,基质流体为非线性介质的情况[25].系统的有效介电常量与外加电场的平方具有非线性关系,因此屈服应力也具有非线性特征.另外,有效介电常量并不随着外加电场的上升而单调上升.关于这一反常的非线性电流变效应,理论结果与实验测量结果一致[14].

22.3　动态电流变效应

流体的运动使电流变材料中的颗粒处在不断的运动之中.实验迹象表明,颗粒的旋转运动使电流变效应不同于静止颗粒的电流变效应,我们把运动颗粒之间的电流变效应叫做动态电流变效

应.为了解释这一效应,我们建立了一个描述旋转颗粒表面极化电荷弛豫过程的模型[36].

22.3.1 旋转球形颗粒感应偶极子矩的弛豫方程

考虑球形电介质颗粒悬浮在液体中形成的悬浮体系统.在外电场 $\boldsymbol{E}_0=E_0\boldsymbol{e}_z$ 的作用下,颗粒表面的感应偶极矩为 $\boldsymbol{p}_0=p_0\boldsymbol{e}_z$.假定颗粒作角速度为 $\boldsymbol{\omega}=-\omega(t)\boldsymbol{e}_y$ 的旋转运动,颗粒表面的偶极矩 $\boldsymbol{p}$ 将偏离颗粒原初的偶极矩值 $\boldsymbol{p}_0$,记为

$$\boldsymbol{p}=p_x\boldsymbol{e}_x+p_y\boldsymbol{e}_y+p_z\boldsymbol{e}_z.$$

偶极矩的变化率则为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{p}-\frac{1}{\tau}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_0),$$

其中第一项是旋转运动的贡献,第二项则为极化电荷弛豫过程的贡献,弛豫时间 τ 由颗粒的几何形状和材料的性质决定.我们把以上的微分方程改写成分量的形式:

$$\begin{cases}\dot{p}_x=-p_x/\tau-\omega p_z, & (22.33)\\ \dot{p}_y=-p_y/\tau, & (22.34)\\ \dot{p}_z=\omega p_x-(p_z-p_0)/\tau, & (22.35)\end{cases}$$

方程(22.34)容易求解得

$$p_y=p_{y0}\mathrm{e}^J,\quad J=\int_0^t\frac{1}{\tau}\mathrm{d}t.$$

τ 应该是正实数,于是当 $t\to\infty$ 时,$p_y\to0$.本节中我们假定 τ 与时间无关.我们把方程(22.33)和(22.35)用复数的形式表示,取 $\tilde{p}=p_x+\mathrm{i}p_z$ 和 $\tilde{p}_0=\mathrm{i}p_0$,则 $\tilde{p}$ 的方程为

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{p}}{\mathrm{d}t}=\left[\mathrm{i}\omega(t)-\frac{1}{\tau}\right]\tilde{p}+\frac{\tilde{p}_0}{\tau}.\qquad(22.36)$$

22.3.2 弛豫方程的严格解

我们计算旋转球形颗粒表面的偶极矩.方程(22.36)具有解

$$\widetilde{p}e^{I}-\widetilde{p}_0=\widetilde{p}_0\int_0^t\frac{e^{I}}{\tau}dt,\tag{22.37}$$

其中 I 是积分因子：

$$I=\int_0^t\left[\frac{1}{\tau}-i\omega(t)\right]dt.\tag{22.38}$$

当 $t=0$ 时 $\widetilde{p}=\widetilde{p}_0$，这是问题的初始条件.

对于均匀旋转运动，我们有 $\omega(t)=\omega_0$，因此

$$I=\frac{t}{\tau}-i\omega_0 t.$$

于是方程(22.37)可以严格求解得

$$\widetilde{p}=\frac{\widetilde{p}_0}{1-i\omega_0\tau}\left[1-i\omega_0\tau e^{-t(1-i\omega_0\tau)/\tau}\right].$$

当 $t\to\infty$ 时，等号右边方括号中的第二项趋于零，于是得到定态解

$$\widetilde{p}=\frac{\widetilde{p}_0}{1-i\omega_0\tau}.\tag{22.39}$$

除了少数几个例子可以得到解析解外，方程(22.37)中的积分一般可以用数值方法计算.但是对于长时间的稳态行为，我们也可以得到方程(22.37)的解析解.把方程(22.37)改写为

$$\widetilde{p}=\widetilde{p}_0e^{-I}+\widetilde{p}_0e^{-I}\int_0^t\frac{e^{I}}{\tau}dt.$$

当 $t\to\infty$ 时，等号右边第一项为零.第二项中的积分很难直接计算，但是我们可以取极限

$$\widetilde{p}\approx\lim_{t\to\infty}\widetilde{p}_0e^{-I}\int_0^t\frac{e^{I}}{\tau}dt,$$

这是 $0\cdot\infty$ 型的极限，利用洛必达(L' Hospital)法则，我们求得

$$\widetilde{p}\approx\widetilde{p}_0\lim_{t\to\infty}\frac{e^{I}}{\tau e^{I}\dot{I}}=\frac{\widetilde{p}_0}{1-i\omega(\infty)\tau},\tag{22.40}$$

其中 $\dot{I}$ 是 I 对时间的导数.在以上的推导中我们只要求 τ 是正实数，对于 ω 则未加任何限制.(22.40)式是旋转颗粒的一般结果.

对于作简谐振荡运动的球形电介质颗粒，我们取 $\theta(t)=$

$\theta_0\sin kt$，颗粒的角速度为 $\omega(t)=\dot{\theta}=\theta_0 k\cos kt$，应用(22.40)式可以算出稳态时颗粒的偶极矩

$$\tilde{p}=\frac{\tilde{p}_0}{1-\mathrm{i}\theta_0 k\tau\cos kt}=p_0\frac{1-\mathrm{i}\theta_0 k\tau\cos kt}{1+\theta_0^2k^2\tau^2\cos^2 kt}. \qquad (22.41)$$

容易计算偶极矩的时间平均值为

$$\frac{\langle p_x\rangle}{p_0}=0,\quad \frac{\langle p_z\rangle}{p_0}=\frac{1}{\sqrt{1+\theta_0^2k^2\tau^2}}. \qquad (22.42)$$

为方便以后的讨论，我们定义约化偶极矩 $R=\langle p_z\rangle/p_0$.

22.3.3 弛豫时间的微观理论

我们对弛豫方程中出现的弛豫时间还没有作出微观的解释，因此有必要由微观机理导出极化电荷的弛豫时间. 我们假定极化电荷弛豫过程的起源是颗粒或基质有限的电导率，那么就可以应用麦克斯韦-瓦格纳的漏电电介质理论来计算颗粒极化过程的弛豫时间[24]. 对于悬浮于基质中的静止颗粒，弛豫时间的表达式为

$$\tau=\varepsilon_0(\varepsilon_1+2\varepsilon_m)/(\sigma_1+2\sigma_m), \qquad (22.43)$$

其中 σ_1 和 σ_m 分别是颗粒和基质的电导率，ε_0 是真空的电容率.

对于颗粒作旋转运动的情况，我们用 $\varepsilon_1=1+\chi_1$ 替代方程(22.43)中的 ε_1(χ_1 是旋转颗粒的极化率). 通过前面的分析，我们已经知道，颗粒旋转运动对于极化电荷的效应是使其偶极矩降低一个因子 R. 假定旋转颗粒上的极化是均匀的，在方程(22.43)中我们可以取 $\varepsilon_1=1+R\chi_1$，经整理后有

$$\tau=\tau_\infty+\frac{\tau_0-\tau_\infty}{\sqrt{1+k^2\theta_0^2\tau^2}}, \qquad (22.44)$$

其中

$$\tau_\infty=\varepsilon_0\left(\frac{1+2\varepsilon_m}{\sigma_1+2\sigma_m}\right),\quad \tau_0=\varepsilon_0\left(\frac{\varepsilon_1+2\varepsilon_m}{\sigma_1+2\sigma_m}\right).$$

可以看出，对于 $k\theta_0=0$ 有 $\tau=\tau_0$，对于 $k\theta_0\to\infty$ 则有 $\tau\to\tau_\infty$. 利用方

程(22.44),我们可以自洽地计算弛豫时间.

以普通电流变液(如含玻璃颗粒的硅油)为例,我们有 $\varepsilon_1/\varepsilon_0=10$,$\sigma_1=10^{-10}$,$\varepsilon_2/\varepsilon_0=2.2$ 和 $\sigma_0=10^{-6}$. 把这些数据代入 τ_0 的公式,我们得到 $\tau_0=13\times10^{-6}$,弛豫时间落在微秒的区域.

22.3.4 动态电流变效应的数值结果

本小节中我们研究电流变液的动态电流变效应,也就是计算作用于旋转颗粒系统的电感应力. 在我们考虑的系统中,一个颗粒绕与中心连线垂直的轴均匀旋转,另一个颗粒静止,颗粒的半径分别为 a 和 b,颗粒中心间的距离为 r. 我们采用推广的镜像法进行计算. 假定颗粒被极化,像偶极矩分别为 $\boldsymbol{p}_{a0}$ 和 $\boldsymbol{p}_{b0}$. 把像偶极矩分解为 x 分量(垂直于 $\boldsymbol{E}_0$)和 z 分量(平行于 $\boldsymbol{E}_0$),可以方便地表示为

$$\boldsymbol{p}_{a0}=p_{a0x}\boldsymbol{e}_x+p_{a0z}\boldsymbol{e}_z,\quad \boldsymbol{p}_{b0}=p_{b0x}\boldsymbol{e}_x+p_{b0z}\boldsymbol{e}_z,\tag{22.45}$$

总偶极矩为

$$\boldsymbol{p}_a=p_{ax}\boldsymbol{e}_x+p_{az}\boldsymbol{e}_z,\quad \boldsymbol{p}_b=p_{bx}\boldsymbol{e}_x+p_{bz}\boldsymbol{e}_z.\tag{22.46}$$

用多重镜像法算得偶极矩的 x 分量[16,17]:

$$p_{ax}=\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{p_{a0x}(b\operatorname{sh}\alpha)^3(-\varepsilon)^{2n-2}}{(b\operatorname{sh}n\alpha+a\operatorname{sh}(n-1)\alpha)^3}+\frac{p_{b0x}(a\operatorname{sh}\alpha)^3(-\varepsilon)^{2n-1}}{(r\operatorname{sh}n\alpha)^3}\right],\tag{22.47}$$

$$p_{bx}=\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{p_{b0x}(a\operatorname{sh}\alpha)^3(-\varepsilon)^{2n-2}}{(a\operatorname{sh}n\alpha+b\operatorname{sh}(n-1)\alpha)^3}+\frac{p_{a0x}(b\operatorname{sh}\alpha)^3(-\varepsilon)^{2n-1}}{(r\operatorname{sh}n\alpha)^3}\right],\tag{22.48}$$

同样算得 z 分量[16,17]:

$$p_{az}=\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{p_{a0z}(b\operatorname{sh}\alpha)^3(2\varepsilon)^{2n-2}}{(b\operatorname{sh}n\alpha+a\operatorname{sh}(n-1)\alpha)^3}+\frac{p_{b0z}(a\operatorname{sh}\alpha)^3(2\varepsilon)^{2n-1}}{(r\operatorname{sh}n\alpha)^3}\right],\tag{22.49}$$

$$p_{bz}=\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{p_{b0z}(a\operatorname{sh}\alpha)^3(2\varepsilon)^{2n-2}}{(a\operatorname{sh}n\alpha+b\operatorname{sh}(n-1)\alpha)^3}+\frac{p_{a0z}(b\operatorname{sh}\alpha)^3(2\varepsilon)^{2n-1}}{(r\operatorname{sh}n\alpha)^3}\right],\tag{22.50}$$

这里 ε 和 α 的定义分别为

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + \varepsilon_m}, \tag{22.51}$$

$$\mathrm{ch}\alpha = \frac{r^2 - a^2 - b^2}{2ab}. \tag{22.52}$$

通过电能可以计算颗粒间的感应力[34,37]，结果为

$$\boldsymbol{F} = \frac{1}{2}\nabla[\boldsymbol{E}_0\cdot(\boldsymbol{p}_a + \boldsymbol{p}_b)] = F_r\boldsymbol{e}_r + F_\theta\boldsymbol{e}_\theta. \tag{22.53}$$

只要取 $\boldsymbol{\omega} = -\omega\boldsymbol{e}_y$，就可以计算作用于沿逆时针方向旋转的颗粒上的作用力.

下面我们给出颗粒相互作用力对于颗粒距离和旋转角速度的依赖关系. 我们将计算力的径向分量 F_r 和切向分量 F_θ，并讨论它们和 $\omega_0\tau$ 的关系. 为方便计算，我们取 $b=a$.

在图 22.7 中我们画出了颗粒作用力的径向分量与颗粒距离参量 σ 间的依赖关系，距离参量的定义为 $\sigma = r/(a+b)$. 我们具体考查颗粒中心连线与外场垂直以及与外场平行的两种极端情形，分别称做横场和纵场. 我们先考查纵场的情况，并取 $\omega_0\tau$ 分别为 0.1，1 和 10，介电常量对比度则取 ε 分别为 1/3（低对比度）和 9/11（高对比度）. 由图 22.7 给出的结果可以看出，颗粒的旋转运动使颗粒间的作用力变弱. 为了更清楚地显示这一效应，我们在图 22.8 中分别画出了乘积 $F_T\sigma^4$ 和 $F_L\sigma^4$ 对于 σ 的依赖关系. 对于大的颗粒距离（$\sigma > 3$），这些乘积趋于常数，这表明力在大距离上以 σ^{-4} 的方式变化；对于小的颗粒距离（$\sigma < 1.5$），横向力的大小增长得很快. 纵向场也有同样的行为，即颗粒的旋转运动使颗粒间的相互作用力变弱.

我们还要讨论颗粒相互作用力对于颗粒角速度的依赖关系. 计算结果表明，对于小角速度（$\omega_0\tau = 0.1$），径向分量 F_r 分别在 $\theta \approx 0$ 和 $\pi/2$ 处达到极小值和极大值；对于切向分量，则分别在 $\theta = 0$ 和 $\pi/2$ 处有 $F_\theta \approx 0$. 这与原先的推测相一致，即当颗粒的角速度很

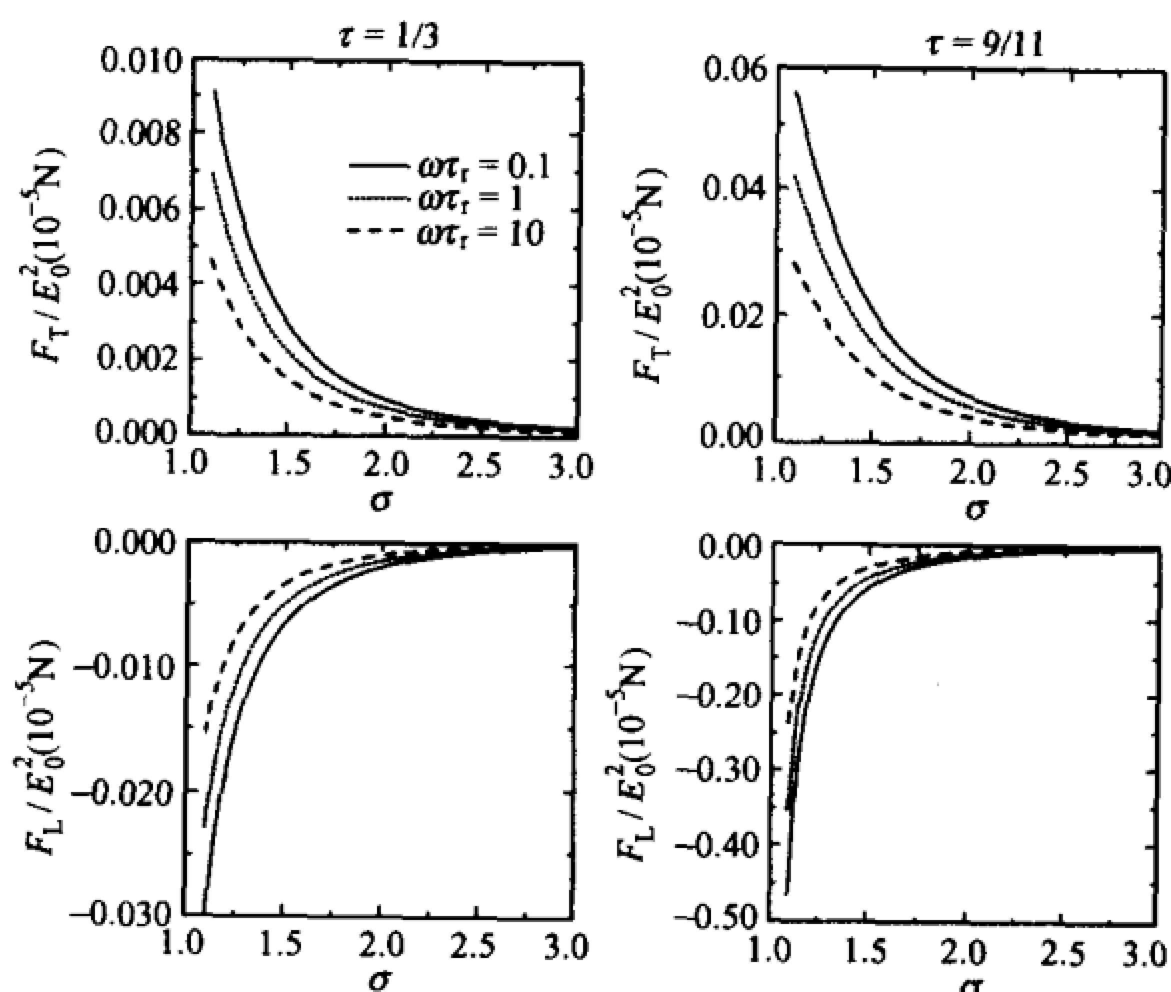


图 22.7 颗粒间的力 F_T 和 F_L 对 σ 的关系

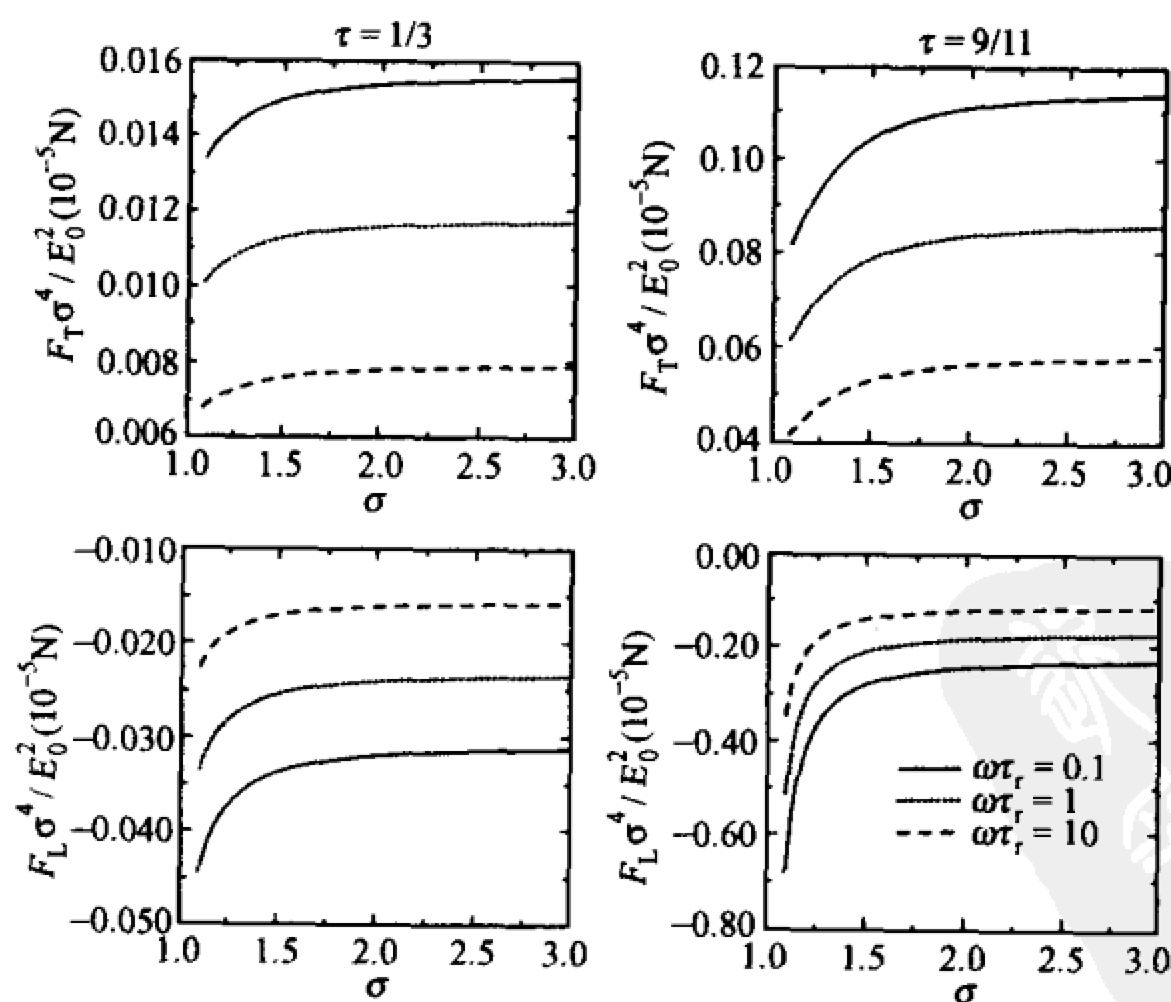


图 22.8 $F_T\sigma^4$ 和 $F_L\sigma^4$ 对 σ 的关系

小时旋转效应可以忽略. 当颗粒旋转得很快($\omega_0\tau_r=1$)时,径向力的峰向着 θ 减小的方向移动. 对于切向力也有同样的结论.

简言之,我们建立了描述旋转颗粒表面极化电荷弛豫过程的模型. 对于作均匀旋转和简谐振荡的颗粒,我们得到了弛豫方程的解析解. 我们采用推广的镜像法计算了作用于颗粒上的感应力(亦即动态电流变效应),计算结果表明颗粒的旋转运动使电流变效应变弱. 我们进而采用麦克斯韦-瓦格纳理论计算了弛豫时间. 对于典型的硅油电流变液,弛豫时间处于微秒数量级①.

参考文献

[1] Halsey T C, Toor W. J. Stat. Phys., 1990, 61: 1257

[2] Tao R, Sun J M. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 398

[3] Winslow W M. J. Appl. Phys., 1949, 20: 1137

[4] Havelka K O, Filisko F E. Progress in Electrorheology, New York: Plenum Press, 1995

[5] Klingenberg D J, van Swol F, Zukoski C F. J. Chem. Phys., 1991, 94: 6160

[6] Anderson R A. Langmuir, 1994, 10: 2917

[7] Conrad H. In: Roco M C. ed. Particulate Two-Phase Flow. Boston, MA: Butterworths, 1992

[8] Yu K W, Wan J T K, Law M F, Leung K K. Int. J. Mod. Phys. C, 1998, 9: 1447

[9] Yu K W, Hui P M, Stroud D. Phys. Rev. B, 1993, 47: 14150

[10] Filisko F E, Radzilowski L H. J. Rheol., 1990, 34: 539

[11] Tombs T N, Jones T B. I. E. E. E. Trans. Ind. Appl., 1993, 29: 281

[12] Xu Y Z, Liang R F. J. Rheol., 1991, 35: 1355

[13] See H, Tamura H, Doi M. J. Phys. D, 1993, 26: 746

[14] Klingenberg D J. MRS Bulletin, 1998, 23: 30

[15] Yu K W, Hui P M, Lee H C. Phys. Lett. A, 1996, 210: 115; Wan W M V, Lee H C, Hui P M, Yu K W. Phys. Rev. B, 1996, 54: 3946

① 本章对非线性、涂层和动态电流变效应进一步讨论的内容在文献[38—40]中作了阐述,有兴趣的读者可参阅.

[16] Wan J T K. Phil M. Thesis. The Chinese University of Hong Kong, 1998
[17] Poladian L. Phys. Rev. B, 1991, 44: 2092
[18] Klingenberg D J, van Swol F, Zukoski C F. J. Chem. Phys., 1989, 91: 7888
[19] Klingenberg D J, Zukoski C F. Langmuir, 1990, 6: 15
[20] Wang Z W, Lin Z F, Tao R B. Int. J. Mod. Phys. B, 1996, 10: 1153
[21] Wang Z W, Lin Z F, Tao R B. J. Phys. D, 1997, 30: 1265
[22] Ladd A J C. J. Chem. Phys., 1988, 88: 5051
[23] Lobry L, Lemaire E. J. Electrostat., 1999, 47: 61
[24] Russel W B, Saville D A, Schowalter W R. Colloidal Dispersions. Cambridge: Cambridge University Press, 1989
[25] Tam W Y, Yi G H, Wen W, Ma H, Loy M M T, Sheng P. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2987
[26] Wen W, Ma H, Tam W Y, Sheng P. Phys. Rev. E, 1997, 55: R1294
[27] Bergman D J, Stroud D. In: Ehrenreich H, Turnbull D. Solid State Physics. vol. 46. New York: Academic Press, 1992. 147
[28] Yuen K P, Yu KW. J. Phys. Condens. Matter, 1997, 9: 4669
[29] Wen W, Lu K. Phys. Lett., Fluids 1997, 9: 1826
[30] Davis L C. Appl. Phys. Lett., 1992, 60: 319
[31] Clerex H J H, Bossis G. Phys. Rev. E, 1993, 48: 2721
[32] Wan J T K, Yu K W, Sun H. Physica B, 2000, 279: 78
[33] Wan J T K, Gu G Q, Yu K W. Inter. J. Mod. Phys. B, 2000, 14: 603
[34] Jackson J D. Classical Electrodynamics. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1975
[35] Gao L, Wan J T K, Yu K W, Li Z Y. Phys. Rev. E, 2000, 61: 6011
[36] Wan J T K, Yu K W, Gu G Q. Phys. Rev. E, 2000, 62: 6846
[37] Yu K W, Wan J T K. Comput. Phys. Comm., 2000, 129: 177
[38] Gu G Q, Yu K W, Hui P M. J. Chem. Phys., 2002, 116: 10989
[39] Gu G Q, Yu K W, Hui P M. Inter. J. Mod. Phys. B, 2002, 16: 2597
[40] Huang J P, Yu K W, J. Chem. Phys., 2004, 121: 7526

第 23 章 二维肥皂泡沫动力学①

肥皂泡或肥皂泡沫上多彩的光色散和它们填充空间的完美几何所产生的丰富现象令人着迷. 第二篇第 13 章中讲述了单个肥皂泡从生成到破裂所遵循的规律. 本章将介绍由许多肥皂泡聚集形成的肥皂泡沫这一软物质形态的一些统计物理特性②.

按照确定泡沫几何特性的规则,泡沫内肥皂泡的表面碰到一起后会形成顶角或曲线. 除了静态性质之外,由于相邻肥皂泡内的压强不同,泡与泡之间还会有气体扩散,这就导致了泡沫中的泡变粗,使得泡数减少,泡的平均面积增大. 肥皂膜的流体力学稳定性引起的拓扑转变改变了泡的拓扑,使得问题更为复杂. 因为肥皂膜的光散射阻碍了对泡沫深处的探测,三维肥皂沫研究起来相当困难,不过如果把肥皂沫用两块透明板夹起来形成二维"多边形"元胞网络,就简单多了.

---

① 本章由香港科技大学物理系谭永炎撰写,武汉大学物理系田德诚译.

② 泡沫是气体分散在液体中的一种分散体系. 当气泡被较厚的液膜隔开且呈球状时,这种泡沫称为球状泡沫,就像内相是气体的乳状液. 但在通常情况下,作为分散相的气体的体积分数非常高,气体被网状的液体薄膜分隔开,被液膜包围的各个气泡为保持压力平衡而形变成多面体,这种泡沫称为多面体泡沫,它们可以由球状泡沫经充分排液后形成. 通常所讨论的泡沫指后一种泡沫. 泡沫体系具有许多独特、有趣的性质,例如,为了保持力学稳定,三个多面体气泡相交形成互为 120°的 Plateau 边界;气泡液膜受外界扰动而局部变薄临近破裂时,表面活性剂分子会沿膜扩散予以"修复",以保证泡不破裂的 Maragoni 效应等. 在工业生产和日常生活中,泡沫体系极为常见,有利有弊. 泡沫作为一种软物质形态,在物理化学中已有很长的研究历史,也积累了大量知识,形成表面化学的单独篇章;同时,泡沫的几何拓扑特性也成为数学家的研究课题. 本章的内容侧重于对二维泡沫系统统计物理规律的探讨,难以兼顾对实际三维泡沫系统物理、化学特性的介绍. 对三维实际泡沫系统物理、化学特性有兴趣的读者,可参考物理化学(或表面化学)的教材或专著的有关章节,例如: 顾惕人等. 表面化学. 北京: 科学出版社,2001. 第六章. ——编者注

在这个二维系统中，气体扩散通过相邻元胞的“边”进行. 二维肥皂元胞花样与自然界中的许多系统(如生物组织或金属颗粒)很相像，因此研究此系统有助于理解其他元胞体系. 对于诸如肥皂沫的增长率、元胞的边分布以及元胞尺度保持稳恒的标度性质等静态特性，已经有了很好的研究，然而，对肥皂泡沫的动力学性质的探索才刚开始. 在本章中，我们着重讨论二维肥皂沫系统的动力学性质. 我们将使用最近才引入的一种新工具——团簇驻留，更好地确认细致的动力学作用；同时，也将与一个常用的模型——Q态波茨(Potts)模型①进行比较.

23.1 引　　言

自然界中元胞结构十分普遍[1]，例如金属晶粒、生物组织等都具有元胞结构. 在这些系统中特别有趣的是肥皂泡沫，用它来研究图形演化很简单，实验设备也相对容易准备[2,3]. 肥皂泡沫是由气体穿过肥皂泡壁的慢扩散和肥皂泡形状拓扑转变的快过程共同驱动的一个非平衡系统. 二维情况下，将肥皂泡沫夹在两片玻璃板中，可容易地得到示于图23.1的类似多边形元胞网络的肥皂泡沫. 今后，我们把每个多边形肥皂泡称做一个元胞.

肥皂泡沫随着时间汇聚、合并，一些元胞增大或缩小，一切取决于元胞的边的数目的多少. Neumann曾经预言，当边数 $n>6$ 时元胞会增大，当 $n<6$ 时便会缩小并消失[4]. 然而，在实际的肥皂泡沫系统中，$n<6$ 的元胞由于拓扑转变会重新产生，以保持泡沫中元胞的精细平衡，其结果是元胞数目随时间减少，余下来的元胞的平均面积 A 随时间增大. 此外，对于几乎所有的起始条件，此系统

① 波茨模型是从伊辛(Ising)模型推广出来的一种离散统计模型. 它与伊辛模型的不同之处在于每一格点的自旋状态不再局限于向上、向下两个态，可以取多种状态. ——编者注

会演化到一个普适的标度状态.在此状态下,如图23.2(a)和(b)分别显示的,元胞边数的分布和归一化的元胞面积与时间无关.

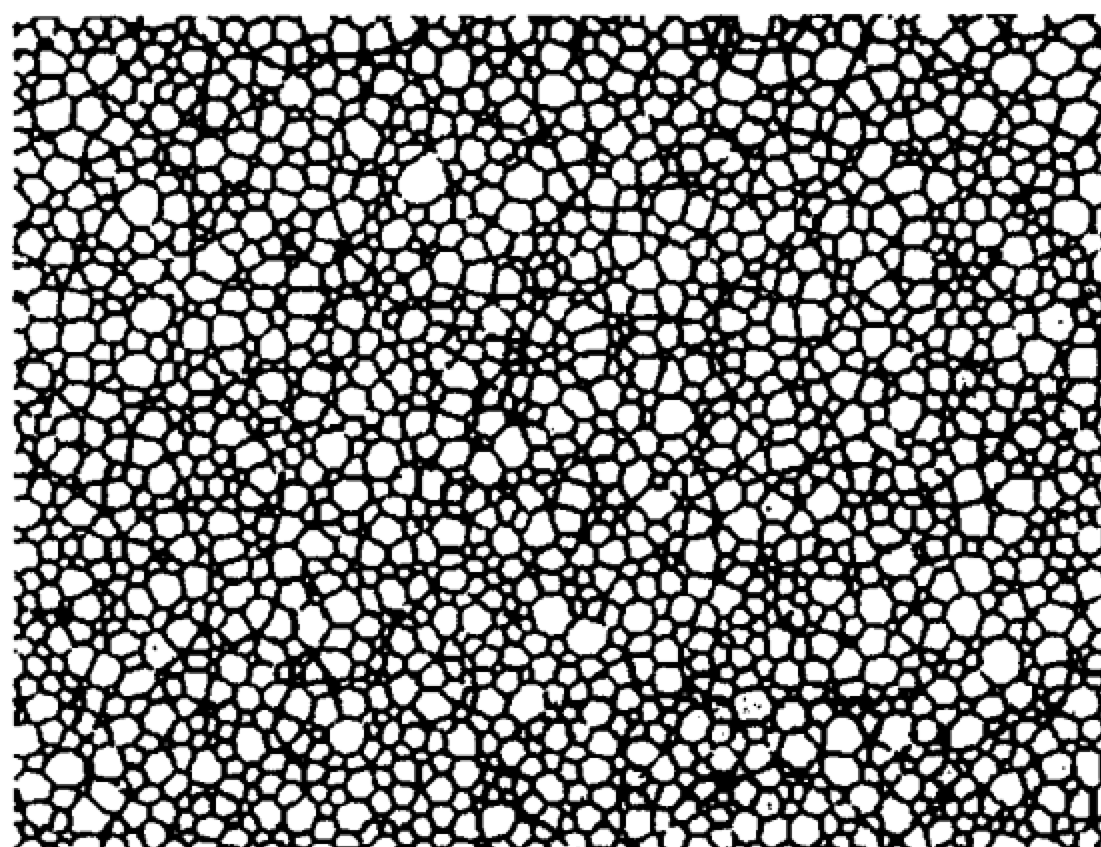


图 23.1　二维肥皂泡沫

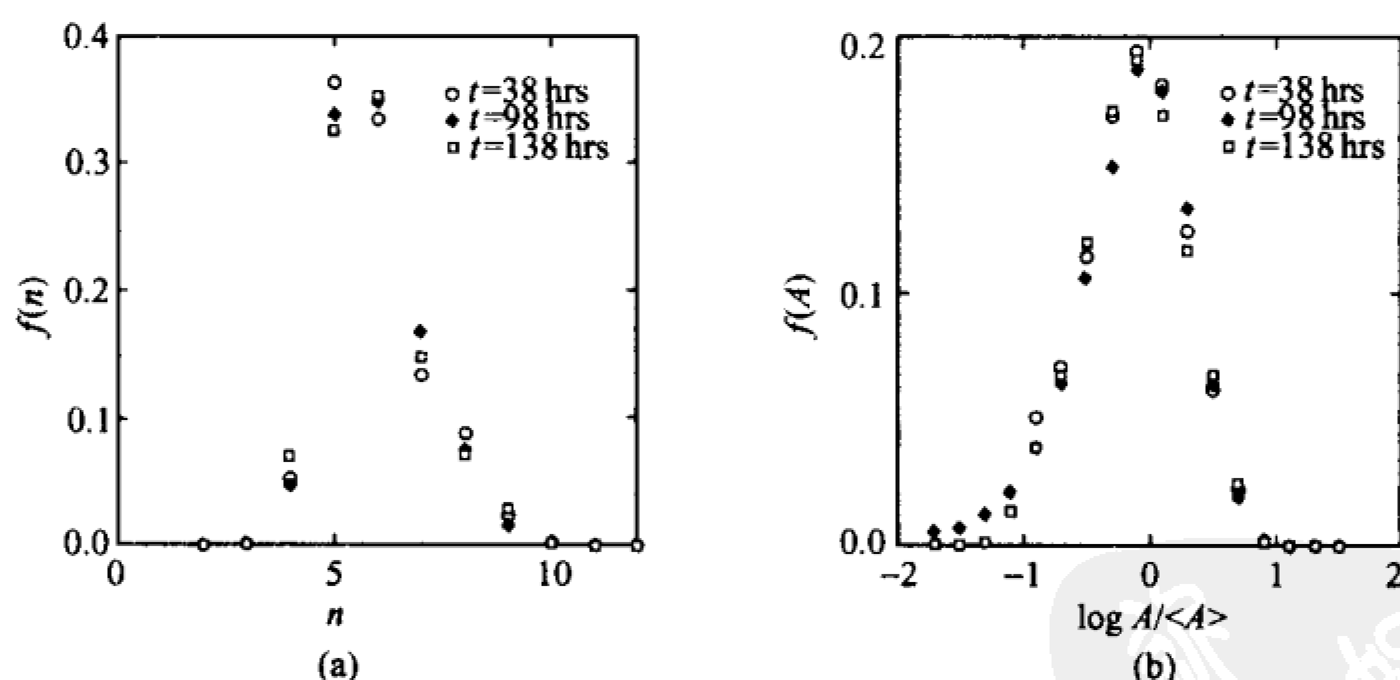


图 23.2　在标度态不同的时刻,肥皂泡沫的边数的分布函数(a)和归一化面积的分布函数(b)

进一步我们还发现,处于标度态时,元胞的平均面积随时间呈线性增大[2,3,6],如图 23.3 所示.另外,泡沫也展示出元胞结构普遍具有的许多拓扑学性质,诸如 Lewis[2]和 Aboav-Weaire 定律以

及元胞和T1-关联等①.上述性质目前已得到很好的研究,而且实验、理论和模拟结果相互符合[3,5,12,13].

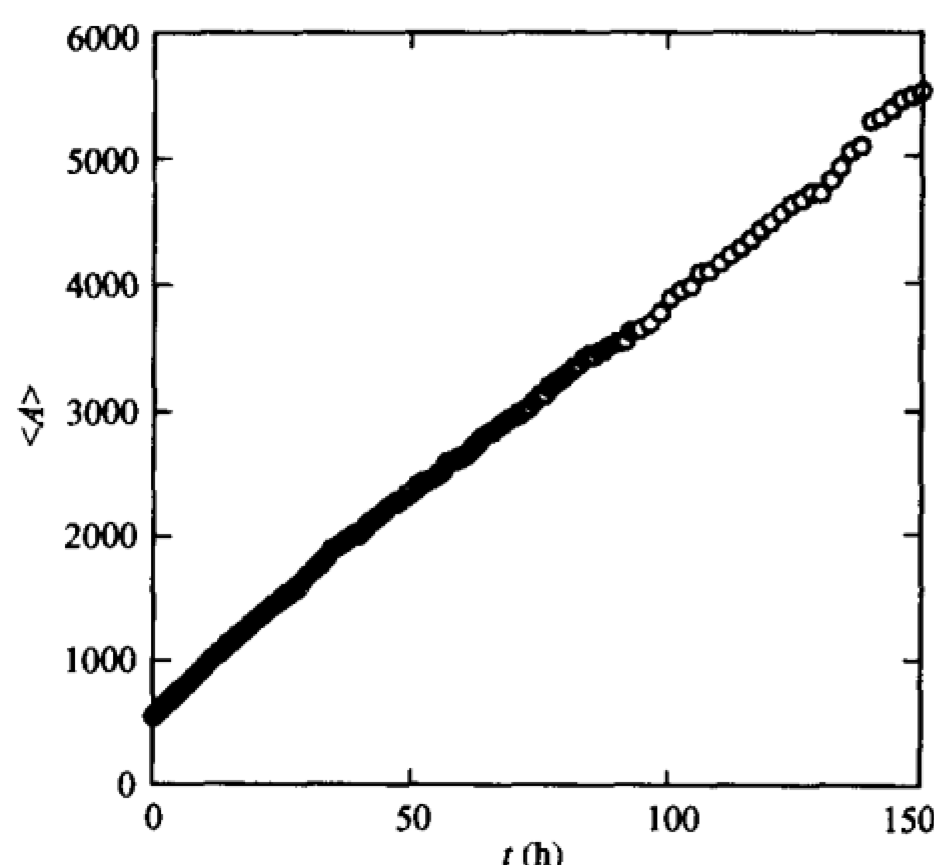


图 23.3 二维肥皂泡沫的平均元胞面积⟨$A(t)$⟩与时间的关系

迄今为止,对肥皂泡沫的讨论主要集中在其拓扑性质上.在动力学研究方面,除了肯定平均元胞面积的线性增长和动力学标度律[2,3,5,6]以外,相当长的时间内没有太多进展.近来,由于对二维肥皂泡沫的存活元胞/先辈元胞(survior/ancestor)[14,15]和首次通过指数(first-passage exponent)[16]的研究,肥皂泡沫系统又重新引起了很大的研究兴趣.二维泡沫中关于阻力[17]和元胞运动[18]的新探讨进一步加强了这方面的研究.最近,有人建议了一种新的工具,即所谓团簇驻留[19,20],利用它可以更好地确认二维肥皂泡沫中动力学所起的作用.下一节中,我们将集中讨论二维肥皂沫动力学的研究结果.

---

① 要了解Aboav-Weaire定律及T1过程的详细内容,可参阅:Weaire D, Hutzler S. The Phsics of Foams. Oxford: Oxford University Press, 1999. 31—34.——编者注

23.2 肥皂泡沫动力学

23.2.1 存活元胞和先辈元胞

在二维肥皂泡沫的变粗过程中，一些边数少于 6 的元胞将消失，而其他元胞可长时间存活. 长时间存活的元胞被称为存活元胞. 元胞的存活与泡沫动力学密切相关，存活元胞在整个泡沫中形成一个特殊的元胞集合. 过去对存活元胞的研究曾经声称存在一个以存活元胞的边数有稳恒分布为特征的不动点[14]，其实存在存活元胞的不动点这一观点在物理上并不直观，还有待仔细确认. 近来研究的注意力不再集中于存活元胞，而是集中于最终时刻 t_f 所选取的元胞的先辈元胞上，此研究给出了比以前的结论更深刻的认识[15]. 最终时刻 t_f 所选取元胞的先辈元胞是通过在泡沫标度态内随时间回溯追踪而确定的.

首先，我们要澄清存活元胞和先辈元胞这两个概念的差别. 以前的研究中，存活元胞的定义是 t_0 时刻从标度区初始状态元胞中选出的在 $t>t_0$ 时刻仍然存活的元胞. 当 t 由 t_0 增至最终时刻 t_f 时，对应于不同时刻所选取的存活元胞会有所不同，但它们都是初始状态元胞的子集合. 如此一来，这些存活元胞都是“静态的”(static). 相反，先辈元胞定义为最后时刻 t_f 的元胞的先辈，由 $t<t_f$ 的不同时刻的态中选取. 在某一特殊时刻 $t(t<t_f)$ 时，泡沫 $S_{froth}(t)$ 的子集合 $S_{an}(t,t_f)$ 可以确认为 t_f 时刻泡沫元胞的先辈. 一般说来，$S_{an}(t,t_f)$ 中这些先辈元胞的边数与 $S_{froth}(t_f)$ 中元胞的边数并不相同.

先辈元胞的概念可以推广到标度区以外的理论区，将标度区内元胞的平均面积与时间的线性关系外推至面积为零的时刻，即可确定出理论区的时间原点. 因此，可以认为先辈元胞是自时间原点存在的原始元胞. 先辈元胞的演化描绘出从原始时刻以来元胞体系的历史，在原始时刻有无穷多个面积正在消失、但总面积保持为样品面积的元胞. 这些先辈元胞的动力学和拓扑性质与存活元胞非

常不同，后者没有自然的时间原点，但有自然的时间终点($t_f \to \infty$).

实验的细节已在文献[15]中报道过，此处仅介绍主要结果. 图 23.4(a)表示最后时刻 $t_f = 150.0\,\text{h}$ 时有 181 个存活元胞，逆时间回溯至 61.17 h，29.67 h 和 0.0 h(此时整个泡沫有 2135 个元胞)的演化(图 23.4(b)～(d)). 涂阴影的元胞为 $t_f = 150.0\,\text{h}$ 时存活着的 181 个元胞的先辈.

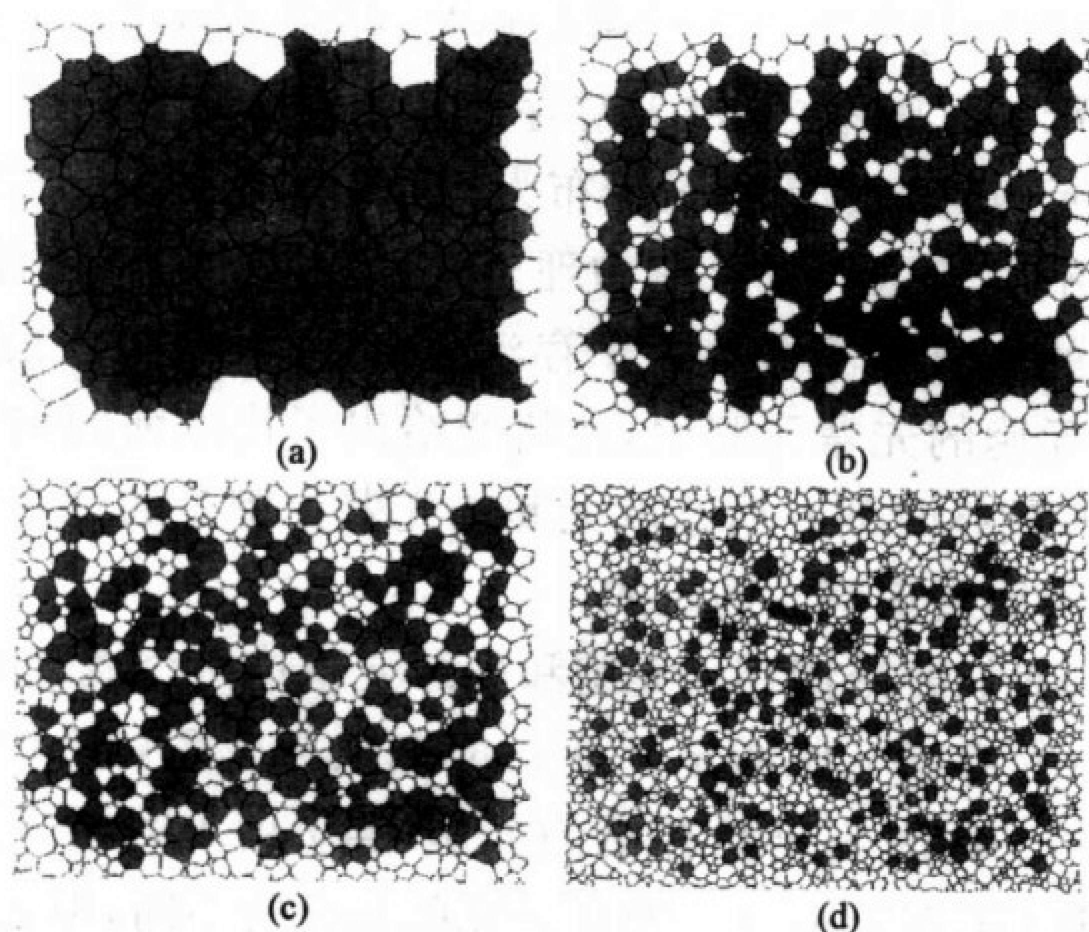


图 23.4 不同时刻摄取的肥皂泡沫照片

(a) 150.0 h；(b) 61.17 h；(c) 29.67 h；(d) 0.0 h. 涂阴影的元胞为从 $t_f = 150.0\,\text{h}$ 开始逆时间回溯的先辈元胞.

图 23.5(a)为在标度态内三种不同的 t_f 的情况下先辈元胞归一化面积 $a_{an}(t) = \langle A_{an}(t)\rangle / \langle A_{an}(t_f)\rangle$ 相对于整个泡沫的归一化面积 $a(t) = \langle A(t)\rangle / A(t_f)\rangle$ 的双对数图，三组数据很好地叠合在一起. 从图 23.5(b)中也我们观察到先辈元胞的平均边数 $\langle n_{an}(t)\rangle$ 的三组数据很好地叠合，此处用了整个泡沫的平均元胞面积 $\langle A(t)\rangle$ 作为时间尺度，这是因为在标度态下 $\langle A(t)\rangle$ 与时间 t 有线性关系，而且与零平均面积对应时间原点的概念一致. 由图 23.5(a)看到，当时间往后推移时，$a_{an}(t)$ 下降得比 $a(t)$ 慢，导致对所有过去的时

间，$a_{an}(t)/a(t)$都大于 1. 此外，图 23.5(a)所示的 $a_{an}(t)$对 $a(t)$的关系在很长的过去时间内可以近似地用幂次律表示，使用最长的数据组的最后一部分可估算出幂指数为 0.83. 如果数据集合更长，预期得到的幂指数还会更大. 从图 23.5(b)看出，$\langle n_{an}(t)\rangle$由 t_f 时刻的 6 增加到最早时刻的 8，而且当时间回溯时这些量似乎并不到达某一稳恒值.

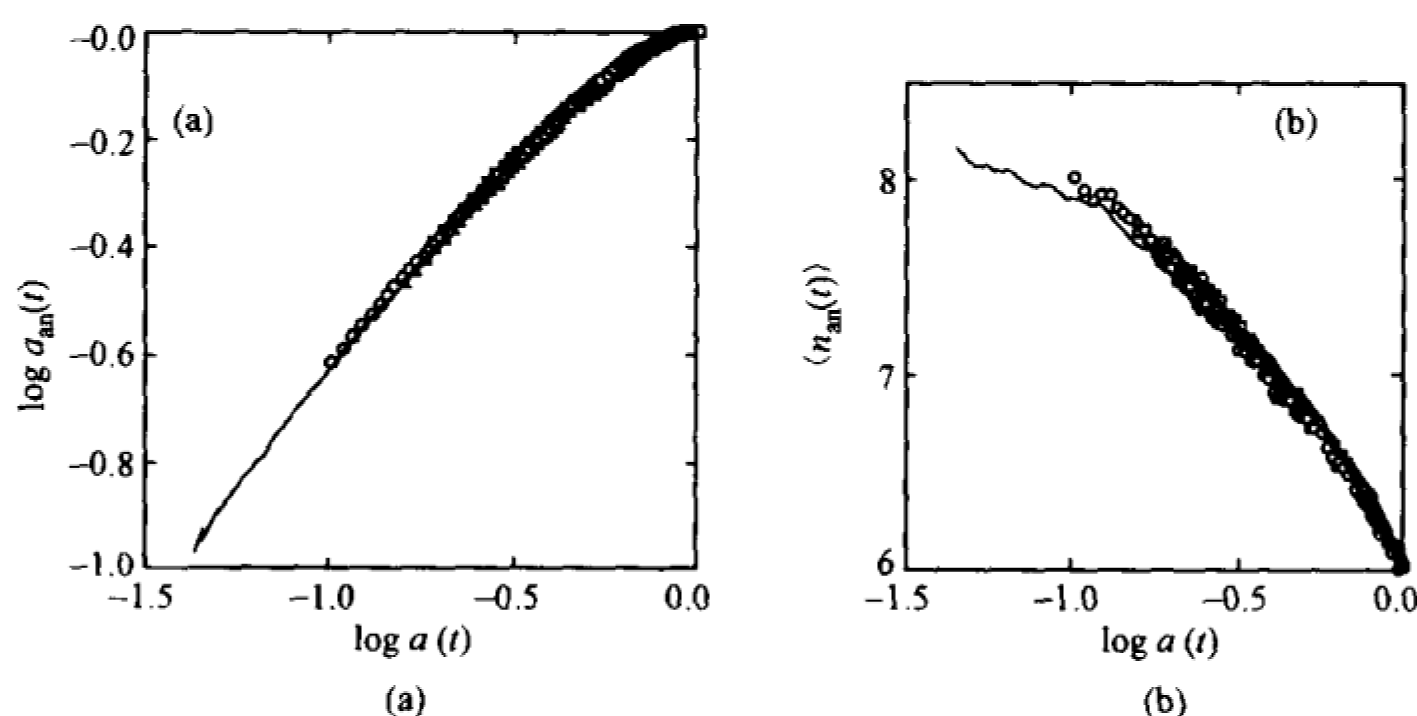


图 23.5 t_f=150.0 h(空心圆)，92.76 h(空三角)，0.5 h(空方块)时，先辈元胞的归一化平均面积 $a_{an}(t)$(a)和平均边数(b)相对于整个泡沫的归一化平均面积的双对数图

图 23.6 中所示的先辈元胞的边数分布也支持上述观点. 很明显，对更久远的过去，分布函数会连续地向更大的 n 值移动. 结果表明，仅有那些边数多、面积大的元胞才有可能长时间存活. 图 23.5(a)和图 23.5(b)中的实线是近来动力学模型模拟二维肥皂泡沫的结果[21]，与实验结果符合得非常好. 由 $a_{an}(t)$-$a(t)$拟合出的幂次律指数为 0.91±0.02，略大于实验结果(这里使用的是 $a(t)<0.1$ 的数据点). 由图 23.5(b)还可以清楚看出，随着 $a(t)$减小，$\langle n_{an}(t)\rangle$还在增加，这表明模拟尚未达到以往研究中报道过的存活元胞的稳恒不动点(如果这样的不动点确实存在的话). 与实验结果相似的 $n_{an}(t)$的分布连续向更高的 n 值移动也进一步支持了这一点. 由模拟得到的最早时间的 $n_{an}(t)$分布在图 23.6 中用实

心圆表示,分布给出的 n 值比实验结果更大,但比以前的模拟结果[14]稍微"滞后"一些,原因在于以前的模拟[14]取用的元胞多,花费的时间也长.

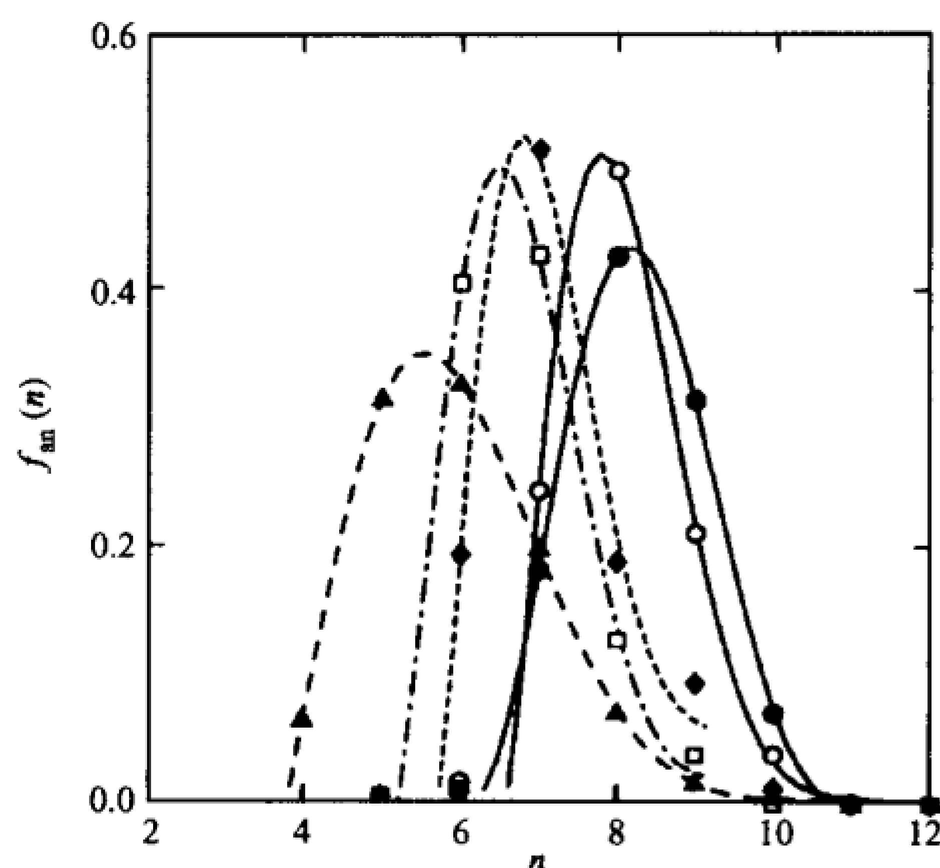


图 23.6　在图 23.4 中示出的先辈元胞的边数分布

与图 23.4(a)～(d)对应的符号分别为实三角形、空四方形、实菱形和空心圆.动力学模拟的最早时间的分布也示于图中(实心圆).曲线是为了便于观察而画的.

从先辈元胞的数据中还发现,存在一个检验是否有不变分布 $f_{an}(n)$ 的自然时间尺度,即对无限远的过去,$\langle A(t\to-\infty)\rangle$ 应该为零且元胞数为无穷.虽然这在实验上做不到,但这个时间尺度是可以确切定义的,而且这个时间尺度的测度由 $\langle A(t)\rangle$ 的值给出.对于无限遥远的过去是否有不变分布的问题,首先是:是否存在一个代表无穷远过去的先辈元胞平均边数的有限值 n^*?第二个问题是:在无限遥远的过去,先辈元胞分布的均方差究竟是有限值还是零?

数据表明,第一个问题的答案可能是否定的.既然时间越向前回溯,跟踪先辈元胞得到的 n^* 值越大,由数据得到的合乎逻辑的结论应该是 $n^*\to\infty$.由实验和模拟得到的 $\langle n_{an}(t)\rangle$-$a(t)$ 拟合出来的幂次律具有负指数也支持这个结论.此时 $n^*\to\infty$ 对应于圆形元

胞,这意味着在全部时间内都存活的原始元胞仅仅是那些具有无穷多边数的元胞.第二个问题更微妙一些,因为它涉及先辈元胞分布的形状,存在两种可能:(1)先辈元胞分布的方差不断减少,但渐近地趋于一有限值;(2)不断降低的方差渐近地趋于零.这两种情况在实验上都很难检验,但它们是具有不同物理内涵的两种可能性:第一种情况对应的是,随着回溯的时间愈久远,先辈元胞的分布不断地向更大的 n 值移动,而由均方差量度的元胞分布的形状却保持不变;第二种情况对应的是先辈元胞分布收敛于一个 δ 分布.目前的数据尚不足以区分这两种情况,但是可以肯定地说,对此问题的回答将会加深对泡沫演化的理解.

23.2.2 元胞驻留与首次通过指数

在典型的微区生长过程中,斑图通常演化到一个标度区域.在标度区中,斑图具有时间不变的统计性质,而且平均微区尺度随时间以幂次律 t^{α} 增大.尽管这些特性在实验和经典统计力学理论中已经相当确定,但以新的非平庸普适指数表征的零温弛豫动力学性质直到近来才有报道[22].

这些性质与微区的存活概率有关,也就是说,在微区被微区边界越过之前能存活多久.所谓驻留面积(persistent area)$A_{persist}(t)$ 指的是个别元胞内部未被微区边界扫过的面积,总的驻留面积 $A_{us}(t)$ 则为所有元胞内驻留面积之和.于是驻留衰减成为一种测度,它计量从 t_0 时刻到稍后的 t 时刻系统始终留在同一元胞内的部分所占的比例.驻留衰减遵从幂次律,其指数称为首次通过指数.此指数已在一维 Q 态波茨模型情况下用不同方法算出[23],并且在二维情形下用这些模型的计算机模拟对该指数作了数值估计[24,25].对任意维情况(Ohta, Jasnow 和 Kawasaki 的模型[26]),最近也给出了一个计算首次通过指数的近似方法[27].

近来一项被称为呼吸图像的水滴表面凝聚实验研究对此提供了一些新见解[28].但是因为呼吸图像的机制是凝聚和汇聚相结

合,波茨模型的微区粗化模型不能对其作出恰当描述.相反,因为人们相信在态数 Q 很大的情况下,波茨模型可以模拟肥皂泡沫,故能通过实验来检验该模型.根据 Derrida, Oliveira 和 Stanffer[24]对二维波茨模型的数值模拟,$A_{us}(t)/A_{us}(t_0)$以幂次律 $t^{-\theta}(\theta\approx 0.86)$衰减.波茨模型最近的模拟结果是,当 $Q\to\infty$时 $\theta=1$[25].此结果也得到了二维肥皂泡沫中用拓扑学方法对存活元胞研究的支持.以上这些理论预言都可以用二维肥皂泡沫进行检验.

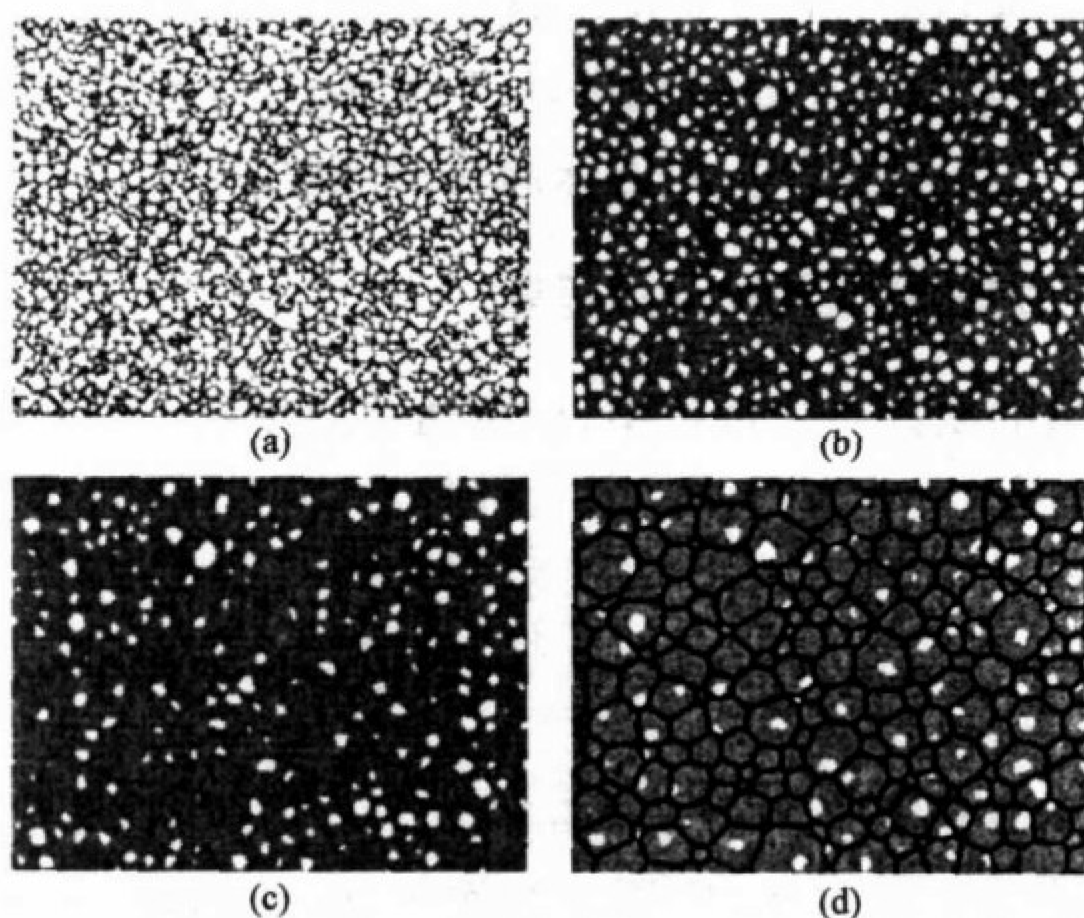


图 23.7 t 时刻以前泡沫合并过程的快速摄影照片的叠加

由(a) 所示的起始状态 0.0 h 开始,(b) 为 25.6 h 以后,(c) 为 75.00 h 以后,(d) 为 150.00 h 以后(白色未连接区域为未被扫过面积,阴影区为扫过面积).

为此所进行的实验与研究先辈元胞时的实验[15]相同,详情已在文献[16]中作了报导,此处未扫过的面积是在泡沫粗化时测量的.图 23.7 示出全部驻留面积随时间的演化,图 23.7(d)中的黑色连接线是最后时刻泡沫中存活元胞的边界线.仍然用$\langle A(t)\rangle$作为时间尺度,图 23.8 是起始时刻分别取为 $t_0=36$ h 和 $t_0=12$ h 的两组数据对应的总驻留面积 $A_{us}(t)$相对于平均面积$\langle A(t)\rangle$的双对数图.两组数据的幂次律拟合 $A_{us}(t)\sim\langle A(t)\rangle^{-\theta'}$分别给出 $\theta=\theta'=1.16\pm 0.02$(长

数据组)和 1.30±0.05(短数据组).此实验结果与波茨模型的预言明显不同,虽然我们并不排除在更大的系统、更长的测量时间情况下,拟合指数 θ' 会略有变化并更趋近于波茨模型的预言值.

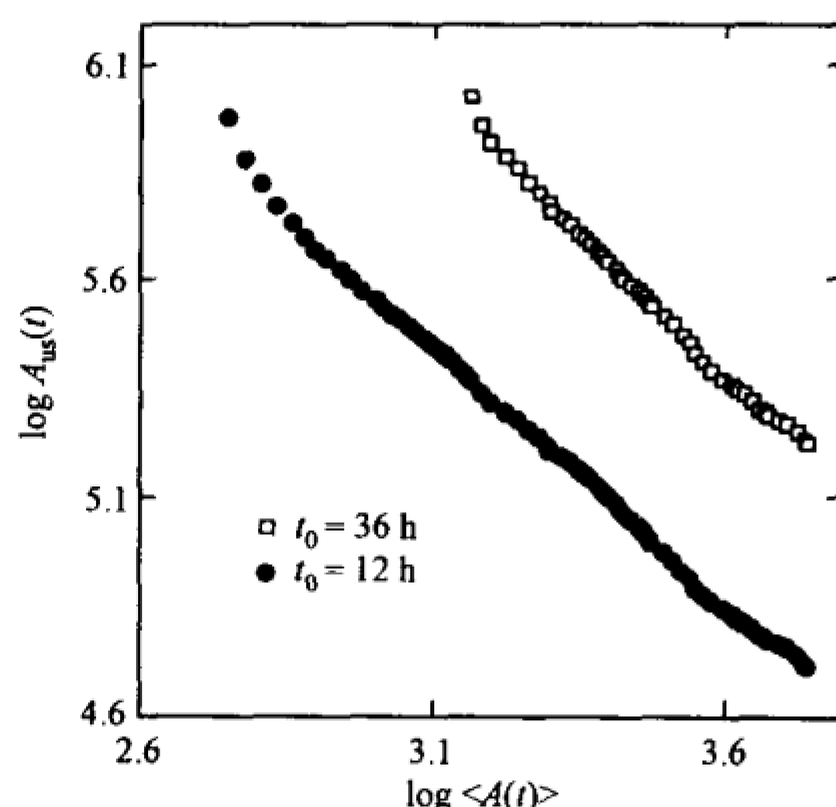


图 23.8 总驻留面积 $A_{us}(t)$ 相对于 $\langle A(t)\rangle$ 的双对数图

23.2.3 团簇驻留

上小节中讨论过的二维肥皂泡沫实验结果与数值研究的结果不一致值得我们关注.显然,可以用元胞的驻留探索肥皂泡沫中有趣的物理规律.文献[19]中已经提出了一个有关驻留的更一般的定义,用肥皂泡沫的元胞结构建立了一个能与其他系统进行比较的非拓扑测度.首先,我们在某一起始时刻 t_0 选择全部元胞的一部分 ϕ(今后称之为体积分数),并将其涂以绿色.然后我们可以问,在 $t_0\sim t$ 之间系统的哪些部分始终是绿色的?从本质上说,这等于人们先制造了一个"虚相",然后研究这个"虚相"的驻留性质.这样做,可通过对"虚相"团簇大小的检测获得不同长度标度下的动力学的特征.极限 $\phi=0^+$ 是由其驻留随任意相邻元胞被侵占而衰减的一些孤立元胞组成的,此情况相当于上一小节中讨论过的二维肥皂泡沫的驻留衰

减. 当 $\phi>0$ 时“虚相”包含大一些的团簇,而当 $\phi>0.5$ 时这些团簇逾渗整个系统. 这种团簇驻留可与具有相同体积分数但无元胞结构的两分量系统直接进行比较,以检验拓扑过程的作用.

为此所做的实验也和前几节相同. 和研究先辈元胞[15]时一样,我们首先分析泡沫的像,以便用已知元胞标记像中的每一个像素. 对于一个给定的元胞子集合 S,绿色的面积由函数 $p_S(j,t)$ 定义(其中 j 为泡沫像的全部像素数目,$1<j<1\,393\,728$). 对 M 个像素计数,其中对于属于给定元胞子集合中的像素,$p_S(j,t)=1$,对于此元胞子集合以外的像素,$p_S(j,t)=0$. 这样一来,集合 S 的团簇驻留 $P_S(t)$ 形式上就表示为

$$P_S(t)=(1/M)\sum_{j=1}^{M}\prod_{t'=t_0}^{t}p_S(j,t'). \tag{23.1}$$

不难看出,$0\leqslant P_S\leqslant 1$. 换言之,如果一个像素总在属于 S 的任一元胞中,此像素计入驻留. 按照这个定义,驻留的传统测度对应于 S 仅包含单个元胞时的情况. 图 23.9 所示的是体积分数 $\phi=0.35$ 时团簇驻留像的一个时间系列. 使用与前几节相同的时间尺度,在

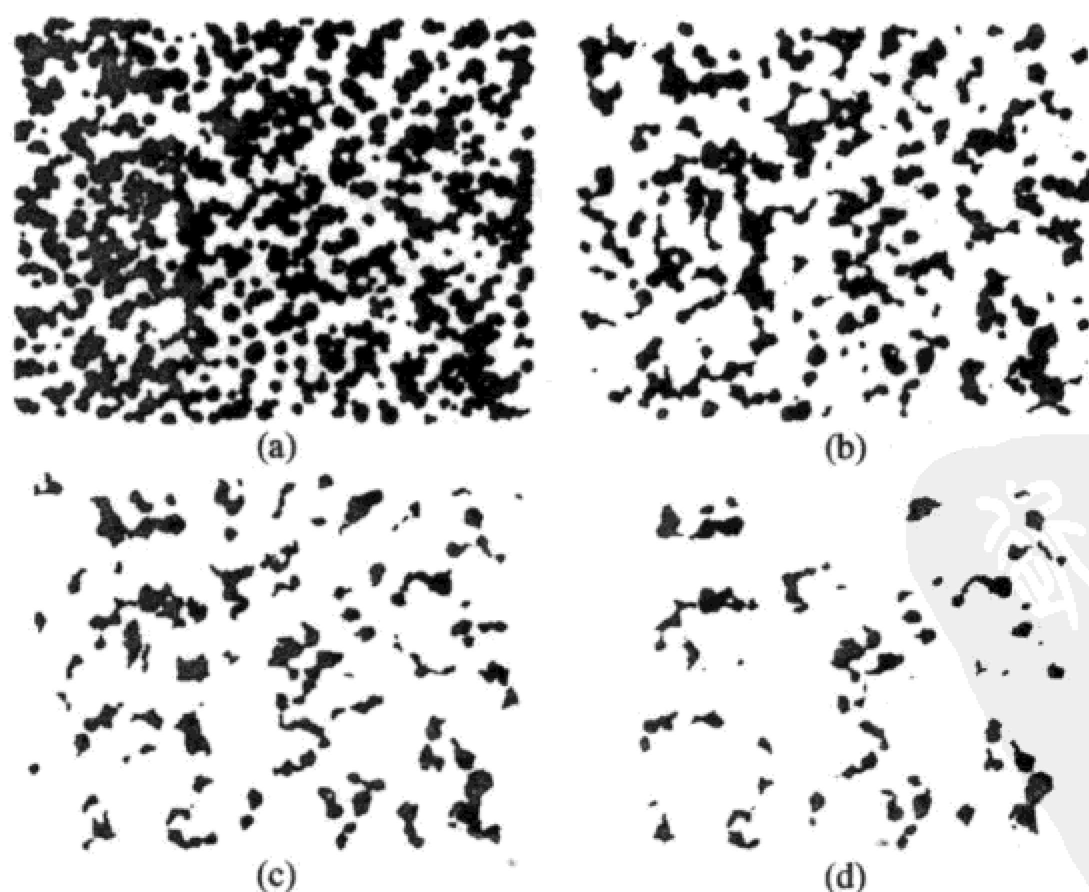


图 23.9 体积分数 $\phi=0.35$ 时的肥皂泡沫团簇驻留像

拍摄时刻分别为 0.0 h(a),17.85 h(b),61.17 h(c)和 150.0 h(d).

5 种不同体积分数的情况下，图 23.10 示出了驻留面积 $P_S(t)$ 与平均面积 $\langle A(t)\rangle$ 关系的双对数图.

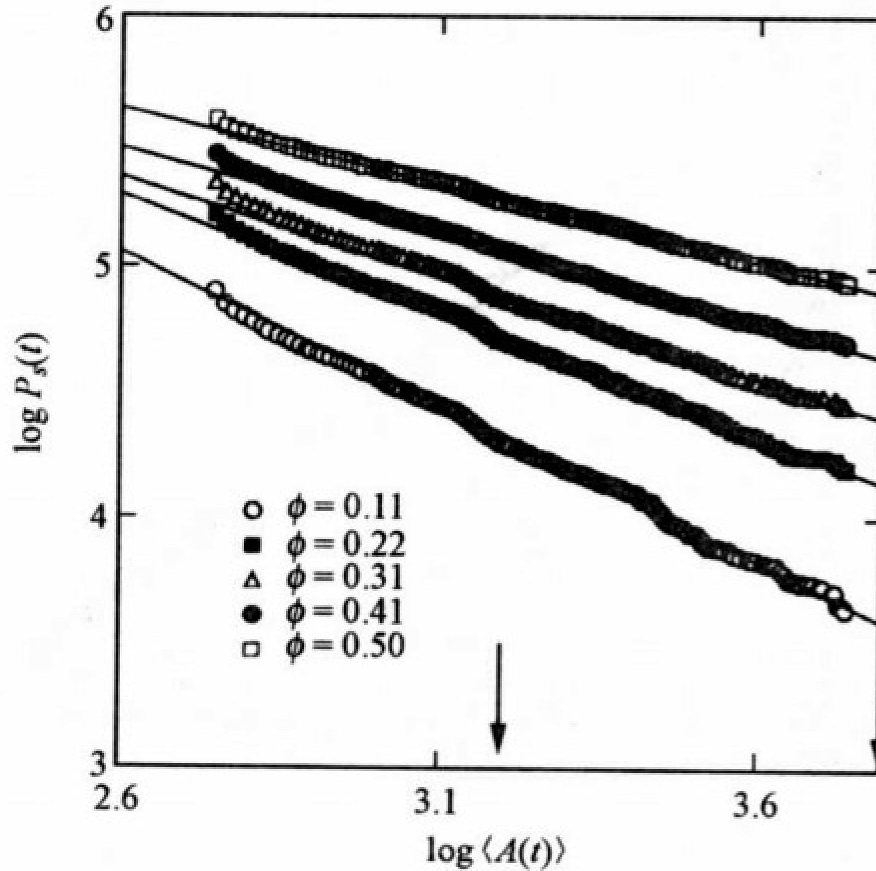


图 23.10 不同体积分数的团族驻留衰减相对于 $\langle A(t)\rangle$ 的双对数图

数据拟合为实线，箭头指抽取所有驻留指数的拟合区域.

非常清楚，数据可用简单的幂次律

$$P_\phi(t)\sim t^{-\theta(\phi)}\sim\langle A(t)\rangle^{-\theta'(\phi)} \tag{23.2}$$

拟合，其中团簇衰减指数 $\theta(\phi)=\theta'(\phi)$，因为泡沫中平均元胞面积 $\langle A(t)\rangle$ 渐近地与 t 成比例[2,3,6]. 对于起始的 $N(t_0)$ 个元胞，共有 $2^{N(t_0)}$ 种选择体积分数的方法. 图 23.11 展示的是团簇衰减指数 $\theta'(\phi)$ 随体积分数 ϕ 的变化(空心圆)，数据是由不同体积分数时随机选取的许多子集组合得到的. 图中显示的误差为给定体积分数时不同子集合间的统计偏差，随取样的增多而减小. 数据可以很好地拟合成图中实曲线所示的二次函数：

$$\theta'(\phi)=-0.001^{\pm 0.03}+1.15^{\pm 0.02}(1-\phi)+0.15^{\pm 0.03}(1-\phi)^2. \tag{23.3}$$

由于在误差棒范围内拟合系数为零，故上式中未给出 $(1-\phi)$ 的高次项. $\phi=1$ 附近的偏差在误差范围内线性地趋于零，这表明平均场论证对于肥皂泡沫系统如同对于液滴模型一样[19]，是渐近适用

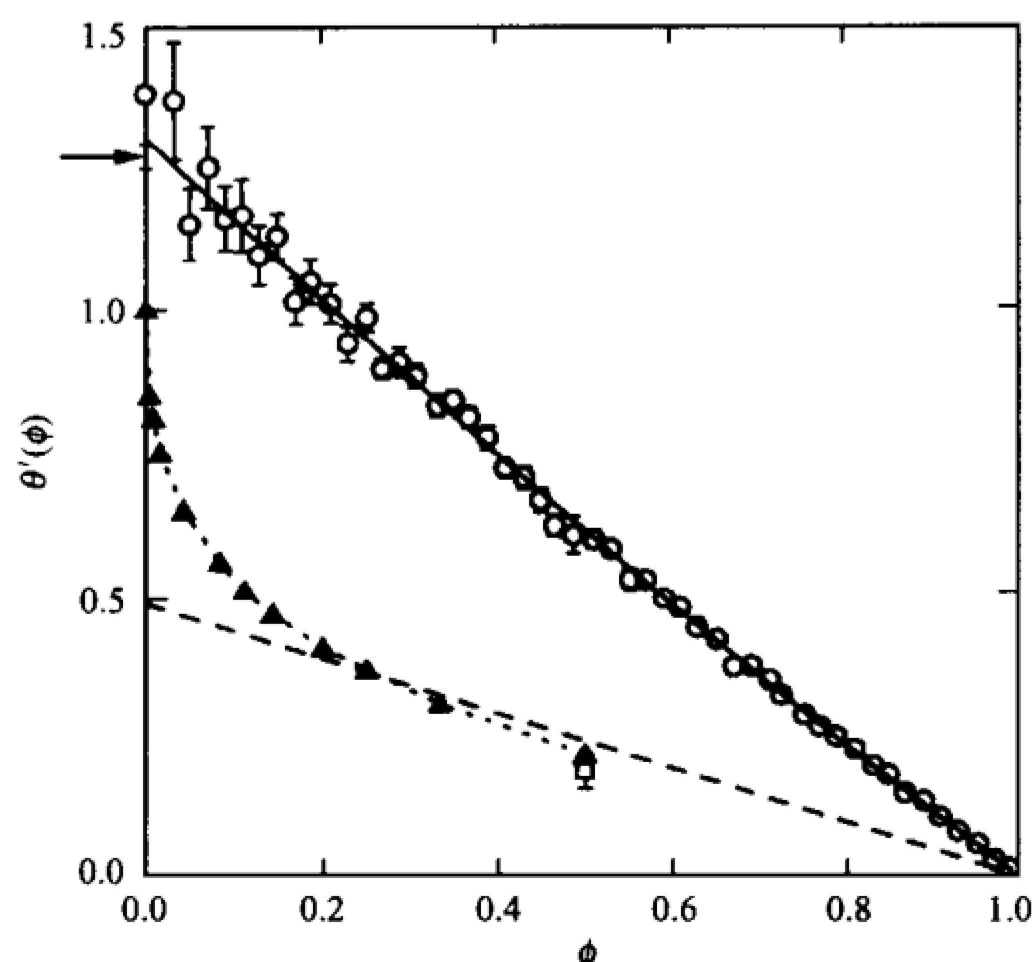


图 23.11 肥皂泡沫驻留衰减指数 $\theta'(\phi)$ 与体积分数 ϕ 的关系[20](空心圆)、$\phi=1/Q$ 的波茨模型(实三角形)、扭曲丝状液晶(空心方块)和液滴计算(虚线)

实线为二次式拟合,点线为便于观察的引导线.箭头所指为元胞运动期望的 $\phi=0$ 时的驻留衰减指数值,由有驻留核心的元胞衰减数得到.

的.式中二次项很小但显然非零,这是一种非平均场行为,它是驻留区内有非平庸关联的标志,此特性显然可以用团簇驻留进行检验.为了便于比较,图 23.11 中还包含了以前对具有曲率驱动生长和体积分数的相应系统研究所得的一些数据,其中包括:

(1) Q 态波茨模型($\phi=1/Q$)的单相驻留.对 $0<\phi\leqslant 1/2$ 的模拟结果[24,25,30]在图中以实三角形标出.

(2) 早就有人提出用波茨系统(特别是 $Q\rightarrow\infty$ 的波茨系统)作为肥皂泡沫的模拟系统[29].通过对三组波茨模型模拟数据间的光滑内插,该模型的模拟数据相对较好地拟合于一条连续的点线.所使用的三组模拟分别是 $Q=2$ 时模拟具有两相非元胞结构的系统、$3<Q<\infty$ 时模拟元胞结构与若干元胞合并的系统和 $Q\rightarrow\infty$ 时模拟有元胞结构而无气泡合并的系统.

(3) 给出了用伊辛模型($\phi=1/2$)类比的扭曲丝状液晶的驻留实验结果,用空心方块标出[31].

(4) 虚线标出的是一个平均场液滴模型的解析结果.此模型在 $\phi\approx1$ 时适用,描述时间有关外场作用下的非保守序参量动力学[19].

容易看出,在 $\phi\approx1$ 时,图中所示的波茨模型数据、扭曲丝状液晶的实验结果以及液滴合并过程精确结果的外插值之间存在明显的一致性.液晶和液滴系统均没有元胞结构,但它们却与波茨数据能相当好地符合,这说明驻留性质不大受元胞结构本身的影响,只是泡沫的驻留衰减指数比其他所有系统都大得多.

现在我们来专门讨论肥皂泡沫中比其他曲率驱动系统大很多的强驻留衰减问题.为此,考虑孤立元胞驻留的标准驻留指数是有益的,这个指数与上一小节提到的首次通过指数等价.把上面给出的二次方拟合外推到 $\phi=0$,得到对于单个元胞的修正值

$$\theta(0)=1.30\pm0.01, \tag{23.4}$$

它与以前所预言的 $\theta(0)=1$ 显然不一致.在标度态,如果剩余元胞的固定分数具有驻留核心,而且这些驻留核心的平均面积不衰减,则驻留正比于密度,而且 $\theta=1$. $\theta\approx1.3$ 的结果意味着或者元胞中驻留核心连续被侵蚀,或者具有驻留核心的元胞百分比连续减少,或者二者都有.结果发现,驻留核心的平均尺度在稍后的时间里并不衰减;相反,具有驻留核心的元胞分数却持续衰减,并且是肥皂泡沫中单个元胞具有特别强的驻留衰减的全部原因.无论是拓扑平均场模型解(有顶点)或液滴平均场模型解(无顶点),还是在波茨模型的模拟解,都没有这种强衰减.以上看法得到对归一化平均驻留面积 $\langle A^*(t)\rangle/\langle A(t_0)\rangle$ 测量的支持(其中 $A^*(t)$ 为 t 时刻的驻留面积,$A(t_0)$ 为 t_0 时刻每个元胞的面积,"平均"是对 t 时刻含有驻留区的 $N^*(t)$ 个元胞进行的).如图 23.12 所示,50 h 以后此量不随时间改变,而且它的分布(内插图)趋近于一个与时间无关的形式,这一点定性地与稀释液滴模型[19]相似.该模型中由于所有

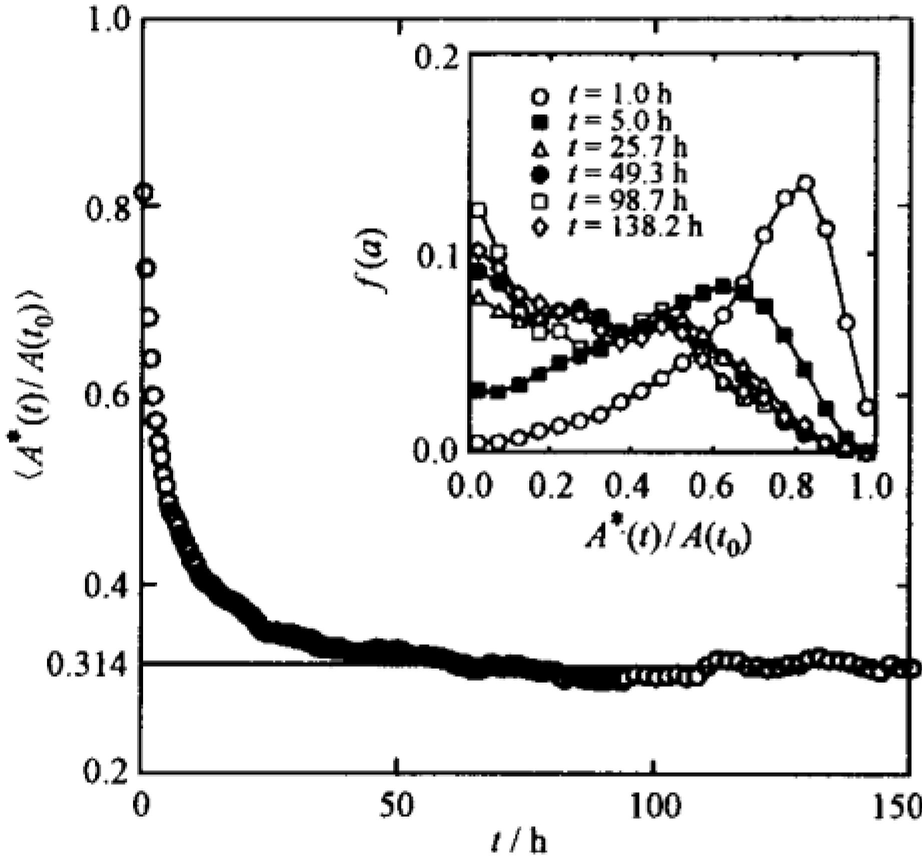


图 23.12　t 时刻一个元胞内部归一化平均驻留面积$\langle A^*(t)/A(t_0)\rangle$与时间的关系
"归一化"是用 t_0 时刻同一元胞的全部面积作的,"平均"对所有具有非零驻留区域的元胞进行. $\langle A^*(t)/A(t_0)\rangle=0.314$ 处的水平线为 50～150 h 的平均值. 不同时间的分布示于右上角的小图中,它趋近于稳恒的形式.

存活液滴从 t_0 开始都有一个驻留核心,因而$\langle A^*(t)/A(t_0)\rangle\approx 1$. 此外,将含有驻留面积的元胞数目 $N^*(t)$以 $N^*(t)/N(t)$对$\langle A(t)\rangle$作图 23.13,尽管曲线有起伏,但却明显地表现出慢衰减,其最佳拟合由下式给出:

$$N^*(t)\sim\langle A(t)\rangle^{-1.27\pm 0.02}. \tag{23.5}$$

这是一个颇具戏剧性并出人意料的结果,由它可以推出许多重要结论:首先,它意味着存在一个新尺度 $L^*(t)\sim t^{0.64\pm 0.01}$,这个尺度表征具有驻留面积的元胞之间彼此分开的距离,比气泡的尺度 $L(t)\sim t^{1/2}$[3,33]增加得更快. 其次,它还独立地提示图 23.11 中用箭头标出的驻留衰减 $P_0^*=\langle A^*(t)\rangle N^*(t)\sim N^*(t)$,这与以前的结果一致. 第三,$N^*(t)/N(t)$的幂次律衰减还意味着元胞的质量中心必有显著的移动,因为如果没有元胞离开其原有质心的运动,给定存活元胞内的驻留就不可能完全消失. 所以,肥皂泡沫的强驻留

衰减直接提示我们,泡沫的元胞在作元胞大小尺度的运动.

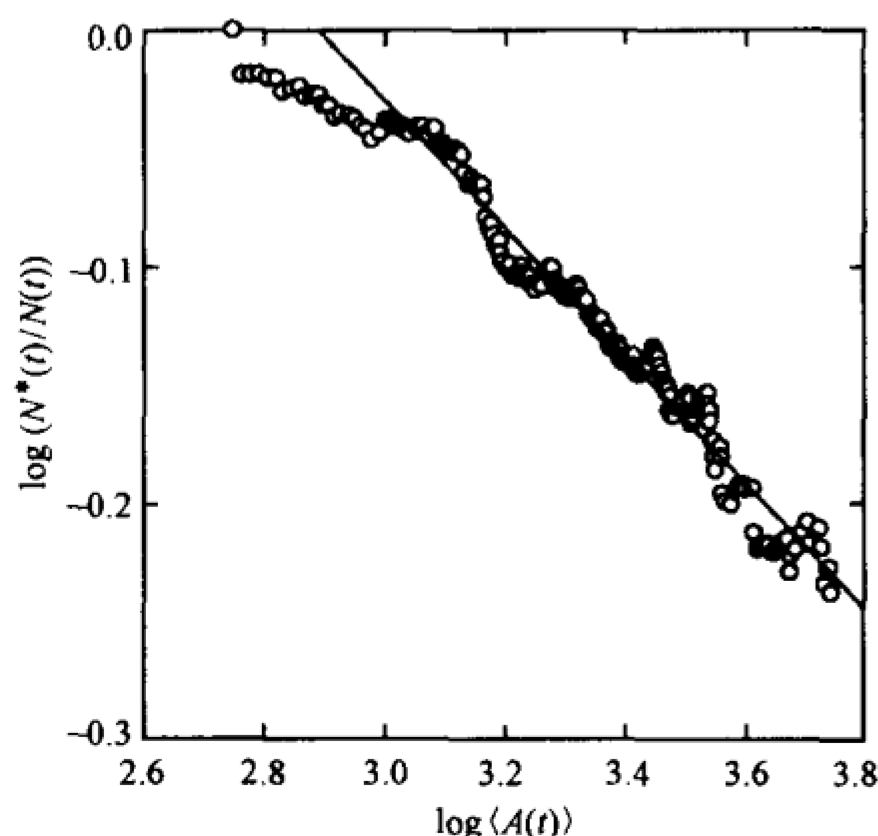


图 23.13　t 时刻含有驻留面积的元胞分数相对平均元胞面积的双对数图
最佳拟合(实线)给出衰减指数约为0.27±0.02,误差棒是近似的.

为了显示元胞的运动,我们把标度态下摄取时间相隔 2 h 的两张泡沫像叠加在一起(图 23.14).图 23.14 清晰地显现出由拓扑转变所导致的元胞边界的大位移.二维肥皂泡沫中有两种这样的拓扑转变:一种是被称做"边界调换"的 T1 转变;另一种是 T2(n)转变($n=3,4,5$).所谓"边界调换"的 T1 转变指的是两个转变前共有一条边界的相邻元胞在转变后互不为邻,而两个转变前与此二元胞为邻但彼此并不为邻的元胞转变后成为相邻元胞.所谓 T2(n)转变指的是具有 n 个边的元胞的收缩转变.我们发现,三边形元胞的收缩,即 T2(3)拓扑转变,并不引起显著的运动,而四边形元胞的 T2(4)收缩和五边形元胞的 T2(5)收缩却会引起较大的运动.这可以用以下的事实进行解释:T2(4)转变可以约化成一个 T1 过程加一个 T2(3)过程.T1 过程首先消去四边形元胞的一个最短边使之成为三边形元胞,然后再通过一个T2(3)过程使元胞最后消失;同样,T2(5)转变可约化成两个 T1 过程加一个

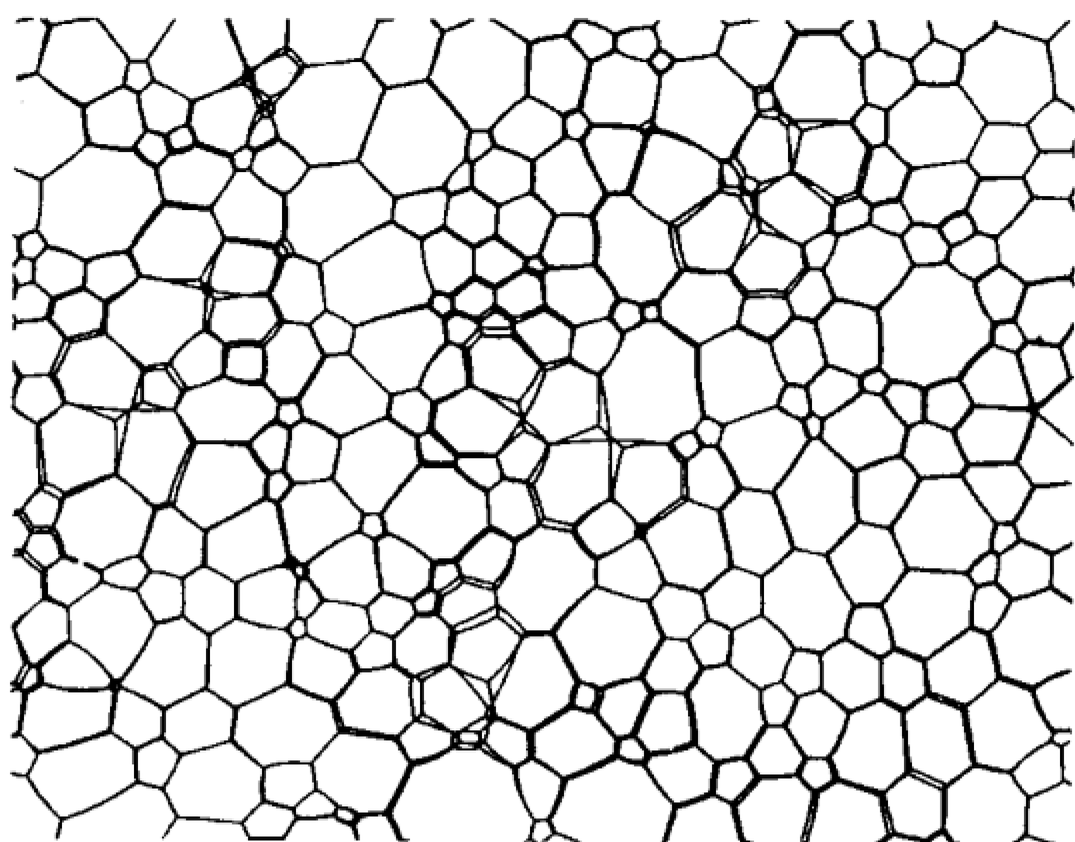


图 23.14　标度态下相隔两小时拍摄的两个肥皂泡沫像的叠加

T2(3)过程. 对"理想"的 T2(4)和 T2(5)过程的观察仅仅是有限分辨率的结果,因为很难找到边长绝对相等的元胞. 元胞的最短边是在 T1 过程中最先消失的,因此 T1 过程是引起元胞运动的主要根源,但是这些运动仅局限在转变所涉及的元胞处,其他地方完全可以不动. 图 23.14 清楚地显示,仅在与拓扑转变有联系的区域才能观察到元胞的运动. 当泡沫粗化时,元胞的运动使元胞边界扫过一些面积,留下一些元胞内部未被扫过的面积作为驻留面积. 由图 23.7(d)可清楚看出,并非所有的元胞都含有驻留面积,即使这些元胞一直存活到最后时刻. 我们发现,演化着的肥皂泡沫中有三种类型的元胞：(1) 最后时刻不再存活的元胞(非存活元胞),这些元胞在泡沫粗化过程中"死去"(不断收缩直至消失);(2) 存活到最后时刻(存活元胞)但不含驻留面积的元胞;(3) 存活到最后时刻且含有驻留面积的元胞. 这三种元胞的运动完全不同. 图 23.15 示出跟踪三种典型元胞的质心运动所得到的随时间变化的元胞位移 $d=|r(t)-r(0)|/\sqrt{\langle A(t)\rangle}$(其中 d 用元胞大小归一化,$r(t)$和 $A(t)$分别为 t 时刻元胞质量中心的位置和面积),还示出了归一化的驻留面积 $A_{\text{persist}}(t)/A(t_0)$. 十分清楚,带有引起驻留面积快速减

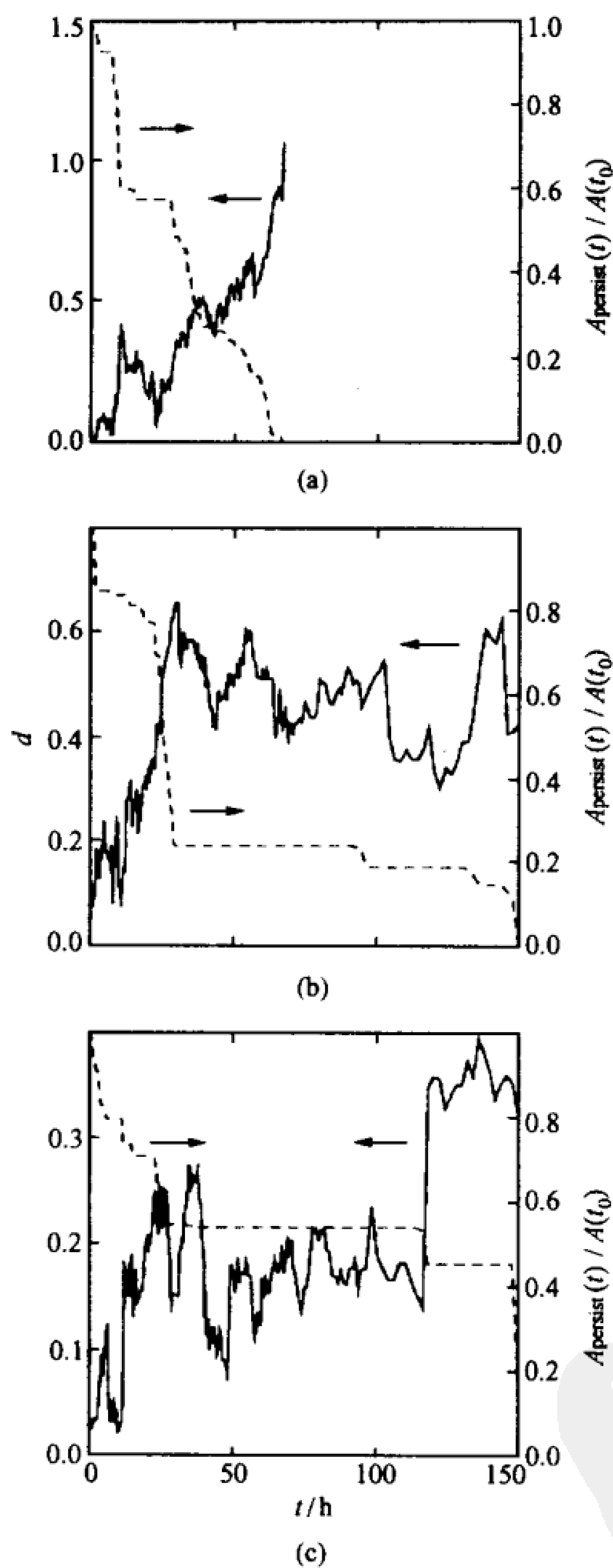


图 23.15 归一化位移(实线,左侧标度)和归一化驻留面积(虚线,右侧标度)与时间的关系

(a) 非存活元胞;(b) 无驻留面积的存活元胞;(c) 有驻留面积的存活元胞.

少的大跳跃的运动是无规的. 如图 23.15(a)所示,非存活元胞的归一化位移在元胞消失之前达到一个大于 1 的值,说明元胞已移动的距离大于其自身尺度,在此特殊情况下,驻留面积也同时消失. 但是对于无驻留面积的存活元胞,如图 23.15(b)所示,其驻留面积可能在元胞消逝之前就已消失了. 图 23.15(a)和(b)中所示的位移相对都比较大,而图 23.15(c)中所示的有驻留面积的存活元胞的位移则比较小. 这一点可清楚地从图 23.16 所示的所有元胞的最大归一化位移分布看出来. 对于没有驻留面积的元胞,不管是存活元胞或非存活元胞,大多数位移都大于 1;与之明显对比的是,大部分具有驻留面积的存活元胞位移都很小. 此结果肯定了移动尺度为元胞尺度的元胞运动是 T1 拓扑转变的结果,从而直接与驻留面积的快速衰减相关.

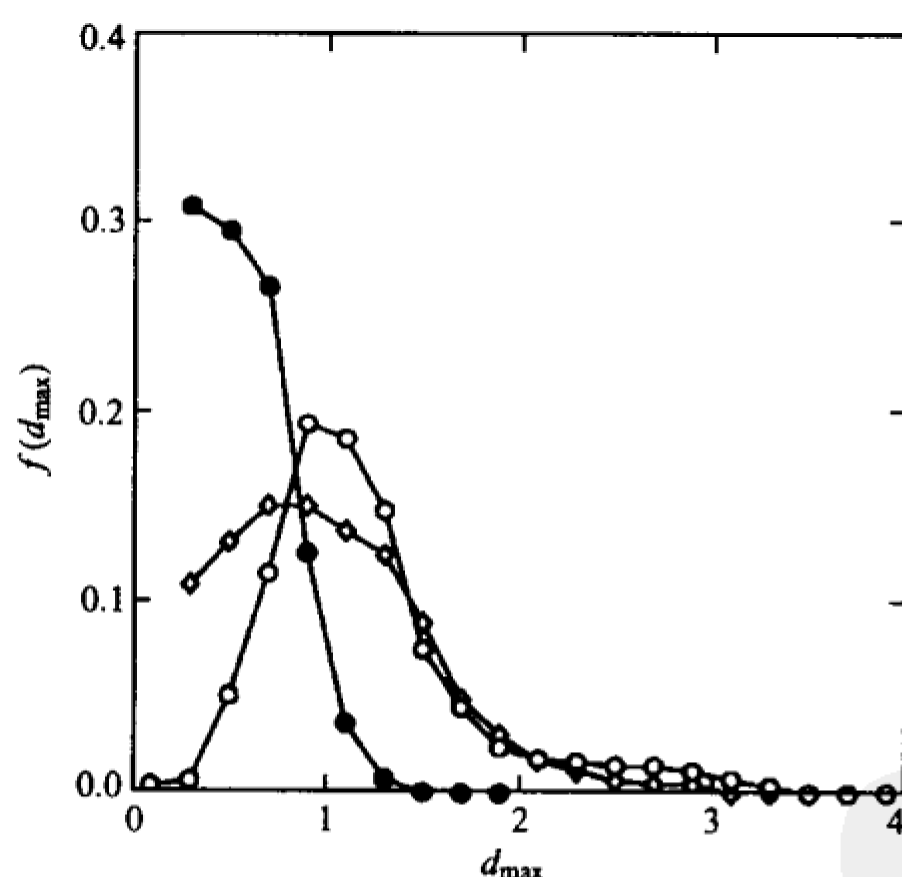


图 23.16　非存活元胞(空心菱形)、无驻留面积的存活元胞(空心圆)和有驻留面积的存活元胞(实心圆)的最大归一化位移分布

人们曾经认为,由于施加弱剪切时元胞大小的增长不发生改变,因而 T1 过程对泡沫结构没有显著的影响[34]. 但是,由于混合效应的存在,平均场一类的论证[3]很好地预言过的元胞大小增长

应在剪切时变得更为精确，利用元胞增长对结构的不完全检测也应如此. 与之明显对比的是，驻留衰减结果表明，常常在理论工作[5,12]中被忽略的 T1 过程其实对理解肥皂泡沫演化是重要的，这一结论与数值模型的结果一致. 对气泡边数分布的数值模拟表明分布宽度 u^2 强烈地依赖于 T1 过程如何具体实现[21]. 波茨模型也有元胞结构，因而在其整个演化过程中一直有拓扑转变发生. 然而，波茨模型给出的结果却是：(1) 在数值精确度范围内，$\theta'(0)=1$[24,25]；(2) 从 $\langle A^*(t)\rangle$ 的单调性和 $N(t)\sim 1/\langle A(t)\rangle\sim 1/t$ 推得 $\langle A^*(t)\rangle$ 和 $N^*(t)/N(t)$ 应趋于常数，因此元胞没有显著的运动. 究竟是什么原因导致了肥皂泡沫实验和 $Q\to\infty$ 时的波茨模型的区别呢？定性而言，这是因为与肥皂泡沫相比，在波茨模型中拓扑转变过程的发生慢得多[33]. 不过，至今还没有人研究过波茨模型演化中 T1 和 T2 转变过程的相对速率，也没有人将它们和肥皂泡沫比较过. 文献[35]指出，在肥皂泡沫中 T1 与 T2 转变过程发生速率的比值近似为 3∶2. 到目前为止，还不可能从强驻留衰变的速度中将 T1 拓扑转变过程频率的作用单独区分出来.

23.3　总　　结

本章评述了近年来的二维泡沫系统的动力学研究. 我们发展了团簇驻留这种有效的工具，并使用它详细地探索了二维泡沫系统的动力学效应. 二维肥皂泡沫中的团簇驻留在所有的体积分数下都表现出比其他许多系统(包括现有的肥皂泡沫演变模型)有更快的衰减. 研究结果表明，这种快衰减是 T1 拓扑转变过程导致元胞大尺度运动的结果. 此外，我们相信肥皂泡沫的 Q 态波茨模型与实际肥皂泡沫中扩散和拓扑转变时间尺度的不同是引起它们之间驻留衰减不同的原因. 因此，今后的肥皂泡沫模型中应将 T1 过

程也包括进来，一并考虑它和 T2 过程的效应①.

参考文献

[1] Weaire D, Rivier N. Contemp. Phys., 1984, 25: 59

[2] Glazier J A, Gross S, Stavans J. Phys. Rev. A, 1987, 36: 306

[3] Stavans J. Rep. Prog. Phys., 1993, 56, 733

[4] von Neumann J. Metal Interfaces. Cleveland: American Society of Metals, 1952. 108

[5] Stavans J, Domany E, Mukamel D. Europhys. Lett., 1991, 15: 479

[6] Tam W Y, Szeto K Y. Phys. Rev. E, 1996, 53: 879

[7] Lewis D. Anat. Rec., 1928, 38: 351; 1931, 50: 235

[8] Aboav D A. Metallography, 1970, 3: 383; Weaire D. Metallography, 1974, 7: 157

[9] Fortes M A, Pina P. Philos. Mag. B, 1993, 67: 263; Delannay R, Le Caer G. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1553; Bolton F, Weaire D. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 3449

[10] Szeto K Y, Tam W Y. Phys. Rev. E, 1996, 53: 4213; Szeto K Y, Aste T, Tam W Y. Phys. Rev., 1998, 58: 2656

[11] Aste T, Boose D, Revier N. Phys. Rev. E, 1996, 53: 6181; Dubertret B, Szeto K Y, Tam W Y. Europhys. Lett., 1999, 45: 143

[12] Flyvbjerg H. Phys. Rev. E, 1993, 47: 4037; Physica A, 1993, 194: 298

[13] Aste T, Szeto K Y, Tam W Y. Phys. Rev. E, 1996, 54: 5482

[14] Levitan B, Slepyan E, Krichevshy O, Stavans J, Domany E. Phys. Rev. Lett., 1994, 173: 756; Levitan B, Domany E. Phys. Rev. E, 1996, 54: 2766; Levitan B, Domany E. Inter. Journ. of Mod. Phys. B, 1996, 10: 3765

[15] Tam W Y, Cheung K M, Szeto K Y. Phys. Rev. E, 1998, 57: 7354

[16] Tam W Y, Zeitak R, Szeto K Y, Stavans J. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 1588

[17] Cheung K M, Tam W Y, Szeto K Y. Physica A, 2000, 281: 413

[18] Tam W Y. Physica A, 2000, 288: 363

① 撰稿人对 K. Y. Szeto, J. Stavans, A. D. Rutenberg, A. D. Vollmayer-Lee 和 R. Zietak 等合作者有益的讲座和贡献表示谢意.

[19] Lee B P, Rutenberg A D. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 4842(注意其中的表达式与本章正文所用的不同)

[20] Tam W Y, Rutenberg A D, Vollmayr-Lee B P, Szeto K Y. Europhys. Lett., 2000, 51: 223

[21] Chae J J. The Dynamics of Two Dimensional Foams, Ph. D. thesis. Arizona: University of Arizona, 1995; Chae J J, Tabor M. Phys. Rev. E, 1997, 55: 598

[22] Furukawa H. Phys. Rev. B, 1989, 40: 2341; Fisher D S, Huse D A. Phys. Rev. B, 1988, 38: 373; Newman T J, Bray A J, Moore M A. Phys. Rev. B, 1990, 42: 4514

[23] Derrida B, Bray A, Godreche C. J. Phys. A: Math. Gen., 1994, 27: L357; Cardy J, Phys J. A: Math. Gen., 1995, 28: L19; Derrida B, Hakim V, Pasquier V. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 751

[24] Derrida B, de Oliveira P M C, Stauffer D. Physica A, 1996, 224: 604

[25] Hennecke M. Physica A, 1997, 246: 519; Hennecke M. Physica A, 1998, 252: 173(注意本章图 23.11 中波茨模型的结果是由 Hennecke 的数据得出的)

[26] Ohta T, Jasnow D, Kawasaki K. Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 1223

[27] Derrida B, Hakim V, Zeitak R. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 2871; Majumdar S N, Sire C, Bray A J, Cornell S. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 2867

[28] Marcos-Martin M, Beysens D, Bochaud J P, Godreche C, Yekutieli I. Physica A, 1995, 214: 396

[29] Glazier J A, Anderson M P, Grest G S. Philos. Mag. B, 1990, 62: 6115; Holm E A, Glazier J A, Srolovitz D J, Grest G S. Phys. Rev. A, 1991, 43: 2662

[30] Levitan B, Domany E. Europhys. Lett., 1997, 38: 485

[31] Yurke B, et al. Phys. Rev. E, 1997, 56: 40

[32] 在以前关于泡沫驻留衰减的工作[16]中,通过拟合所有单个元胞衰减曲线得到的 $\theta'(0)=1.16\pm0.02$ 的总拟合误差明显地被低估了(注意本章中的误差棒是由不同衰减曲线间的偏差直接得到的).

[33] Glazier J A, Weaire D. J. Phys. Cond. Mat., 1992, 4: 1867

[34] Gopal A D, Durian D J. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 2610

[35] Herdtle T, Aref H. Fluid J. Mech., 1992, 241: 233

第 24 章　蛋白质的折叠和结构预测[①]

近年来,随着科学技术日新月异的发展和人类基因组计划的实施,人们越来越关心生命科学,越来越多的科学研究者进入生命科学或与之相关的研究领域.数学、物理学、化学、计算机科学工作者深入地介入生命科学研究,使 20 世纪 50 年代兴起的分子生物学进入了崭新的发展时期.此发展时期的标志之一是对生物大分子结构和功能的全方位探索.同时,对各种生物大分子,诸如 DNA 和蛋白质物理性质的研究,也成为软物质物理学研究的重要方向.本章将讨论与蛋白质分子结构相关的若干物理问题.

本章共分 5 节,在简要介绍生物大分子的物理研究历史后,将就蛋白质折叠、蛋白质序列设计、蛋白质结构预测和蛋白质序列复杂性简化表述等四个问题展开讨论,重点讨论蛋白质折叠漏斗和与其相关的物理特性以及用较少字母表述蛋白质序列的约化方法.

24.1　分子生物学和生物物理学概述

24.1.1　基本的分子生物学

1953 年,沃森(Watson)、克里克(Crick)和 Franklin 等人在 X 射线衍射实验结果的基础上[②]发现了生命遗传的基本物质——DNA 的三维空间双螺旋结构.DNA 双螺旋结构的发现揭示了生

---

① 本章由南京大学物理系王炜撰写.

② 关于 DNA 结构发现的详细历史,可参考《物理》“纪念 DNA 双螺旋结构发现 50 周年”专题(物理,2003,23(11))所刊载的几篇文章,特别是赵凯华所撰的《从分子生物学的历程看学科交叉——纪念金螺旋论文发表 50 周年》一文.——编者注

命或生物体遗传的本质和分子基础. 随后，在 1957 年，桑格(Sanger)等利用纸层析和纸电泳技术测定了只含 51 个氨基酸的胰岛素分子的氨基酸序列，开创了蛋白质序列分析的先河. 两年后，Kendrew 和 Perutz 又利用 X 射线衍射技术分别测定了两种蛋白质——血红蛋白(hemoglobin)和肌红蛋白的三维空间结构. 这些成就开创了基于分子水平的生物学和生命科学的研究，因此，可以说现代生物学或生命科学是从 20 世纪 50 年代开始兴起的. 迄今为止，科学家们已完成了人类基因的测序，到 2005 年 1 月已测定了约 29 000 个蛋白质的空间结构. 众多物种的基因序列和蛋白质结构数据正在高速增长，但要揭示这些数据所包含的生物学内容、基本的规律和奥妙还需科学家们艰辛的探索.

DNA 双螺旋由两条核苷酸链上的碱基通过氢键相互作用配对构成. 碱基分为嘌呤(腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G))和嘧啶(胸腺嘧啶(T)、胞嘧啶(C))两类. 配对方式是确定的，即 A 与 T 配对(A-T)和 G 与 C 配对(G-C). 因为配对方式是唯一的，所以整个 DNA 大分子可由一条核苷酸链上碱基序列的四个字母 A，C，G 和 T 来表示. 基因组计划就是找出一本由这四个字母组成的“天书”，从而人们可以找出其书写的语法规则和段落含义. 这个计划的前一半已接近尾声，而后一半则刚刚开始，由此产生的生物信息学(bio-informatics)是当前一个多学科交叉的热门领域，其主要研究内容大概为：序列组合、序列分析、基因确定、种族树建构和数据库资料建设等.

克里克提出的所谓分子生物学的中心法则(图 24.1)是：DNA 分子携带着遗传信息. 一个 DNA 分子经过复制制造出完全相同的另一个 DNA 分子；储存在 DNA 分子核苷酸序列中的遗传信息通过转录，转录在 RNA 分子的核苷酸序列(由四个字母 A，C，T 和 U 组成)中；再通过三联密码翻译成蛋白质分子的氨基酸序列. 此法则被科学家们认为是生命活动中最基本、最重要而又最普遍的规律，是生物学和生命科学中最重要的贡献[1]. 从 RNA 翻

译到蛋白质的三联密码被称为“遗传密码”，即用三个核苷酸表示一个氨基酸，这是 Yanofsky 等在 20 世纪 60 年代初提出的①. 现在这张密码表在几乎所有有关分子生物学的教科书中都能找到. 这样，中心法则的前一半已清楚了，但后一半(即翻译生成的多肽链如何折叠为具有生物功能的蛋白质)还不是很清楚. 所以说，除了与 DNA 大分子相关领域的研究外，另一个热点就是有关蛋白质方面的研究，这也是本章的重点.



图 24.1　中心法则示意图

蛋白质是由氨基酸组成的链状生物大分子. 氨基酸共有 20 种，不同氨基酸的主要区别是其侧链 R 不同. 最小的侧链为一个氢原子，并组成最小的氨基酸——甘氨酸(gly，用 G 表示). 氨基酸与氨基酸之间通过缩水形成肽键，进而形成所谓多肽链. 通常的多肽链约为 100～1500 个氨基酸. 多肽链由氨基酸表示，即蛋白质的一级结构. 一级结构只表示蛋白质中氨基酸的构成和排列，而不表示其三维空间结构. 二级结构则指蛋白质的一些基本三维结构，如 α 螺旋、β 片和 β 发卡等. 三级结构则是由一些二级结构组成的三维构型，它反映了多肽链各部分在三维空间中的具体构型和协调，是多肽链的折叠结构，并具有生物功能. 四级结构的形成则是出于生物体中蛋白质的稳定性和功能的需要，通常由多条多肽链组成并形成折叠结构. 因此，蛋白质的空间结构存在一种级别(hierarchy)：氨基酸序列，二级结构，超二级结构，域和三维结构. 就结构的类型特性来说，蛋白质结构通常分为四类：全 α 形，全 β 形，α+β 形和 α/β 形[2,3].

① 三联码的思想是由物理学家伽莫夫(G. Gamov)在 1953 年首先提出的. ——编者注

20世纪60年代初，Anfinsen在和他的合作者完成了一系列蛋白质变性-复性实验后，指出蛋白质的一级结构——氨基酸序列包含并确定其三维折叠结构的全部信息，即一级结构决定高级结构. Anfinsen还认为蛋白质的折叠结构在一定的条件下是热力学最稳定的，即通常的自由能极小的状态. 然而，一级结构是如何决定三级结构且如何折叠成为具有特定生物功能的三级结构的？这一问题被称为“第二遗传密码”问题，也就是中心法则的后半部分[1].

24.1.2 生物物理学

物理学和生物学的相互作用较早可追溯到意大利解剖学教授Galvani的工作. 在1780年，Galvani在解剖青蛙时发现生物电现象. 据说在更早的时候，古希腊人就懂得用电鱼放电来治病. Loofbourow在1940年对将物理学方法应用于生物学问题作了综述[4]，并引用了多达1203篇文献，对物理学和生物学的结合有促进作用. 薛定谔在1944年出版的专著《生命是什么》中试图从物理学的角度来讨论生物问题特别是遗传稳定性问题[5]. 尽管他的一些具体想法现在看来不够全面，但他从物理学角度来理解生命体系的思想和观点却为人们所接受. 他的书导致了一批青年物理学家开始关注和研究生物学问题①.

在一篇综述文章[6]中，Frauenfelder等对物理学与生物学的交叉是这样描述的：“生物学和物理学的交流应是双向的，然而过去却基本上是单向的. 物理学的工具（概念、思想、方法和手段）有很多被生物科学领域的研究工作者所采用，而在另一方向中，生物学的思想却较少促进物理的考虑. 但是，生物系统的研究还是引入了一些有趣的结果，如有关复杂性和无序系统的物理特性等. 近年

① 关于物理学与生物学结合的历史，在Vokenstein M V. Physics and Biology. New York: Academic Press, 1982中有更全面的叙述. ——编者注

来，情况应是有所变化的，特别是随着分子生物学研究的进展，物理学家们越来越关心生物学，有许多物理学家已完全进入了生物学的领域. 他们一方面从不同的角度来研究生物学系统，另一方面为生物学系统建立坚实的数理基础带来新气象. 还有一些物理学家受生物学的启发，研究一些超出生物学本身的学术问题. 当前，对生物物理学或与生物学相关的问题的研究是十分活跃的. 我们可以简单举几个例子如下：DNA 生物信息学、DNA 大分子的物理特性、蛋白质折叠和序列设计、生物膜物理特性、生物进化和群种突变等，当然还有与细胞、机体组织、神经和脑等有关并涉及相关物理特性的研究课题. 所有这些都说明当今的科学研究和发展具有崭新的一面：现代科学研究具有多学科交叉和渗透性."

24.2　蛋白质折叠和蛋白质设计

24.2.1　蛋白质折叠

早在 20 世纪 30 年代初，我国科学家吴宪就提出了蛋白质的变性理论①. 约在同一时期，英国剑桥大学的 Bernal 也表明蛋白质折叠是一个物理过程，而且能在试管中进行实验. 后来，Anfinsen

---

① 吴宪(1893—1959)，出生于福建福州，中国生物化学研究的开拓者和奠基人. 1924—1942 年主持北京协和医学院生物化学科达 18 年之久，在临床生化、气体与电解质平衡、蛋白质变性、免疫化学、营养学和氨基酸代谢 5 个方面作出重要贡献. 1924 年开始研究蛋白质变性，1929 年提出蛋白质变性和凝集的学说，明确指出："蛋白质不能作为一条长直链看，而是一个紧密的结构. 蛋白质分子除了有氨基酸的肽键外，尚有另外形式的键，使各链间横向相连，而这些横向键是很不稳定的. 这些肽链可设想为短间隔之重复折叠，而形成三向的网形组织，在某种程度上形似晶格，而氨基酸分子(残基)代替了原子. 变性是不稳定键的断裂，使紧密的蛋白质分子变成'松散'的结构，表面变了，内部暴露了. 这就解释了伴随蛋白质变性而发生的溶解度变小，酸性结合量增加，免疫专一性变化等. 而凝集是蛋白质分子间由于不稳定键相连而集合……."吴宪是世界上第一个明确定义蛋白质变性的科学家，他的理论被称为"第一个关于蛋白质变性的合理学说". 1995 年，Advances in Protein Chemistry 重新刊登了他 60 多年前关于蛋白质变性的论文，以表彰他对蛋白质生物化学所作的这一杰出贡献(参见：Wu H. Adv. Prot. Chem. 1995，46：6—26). ——编者注

才作了系列研究,并提出蛋白质序列与结构之间关系的原理.应该说,直到 20 世纪 90 年代人们才在这方面有了全面的认识和重要的进展[7].

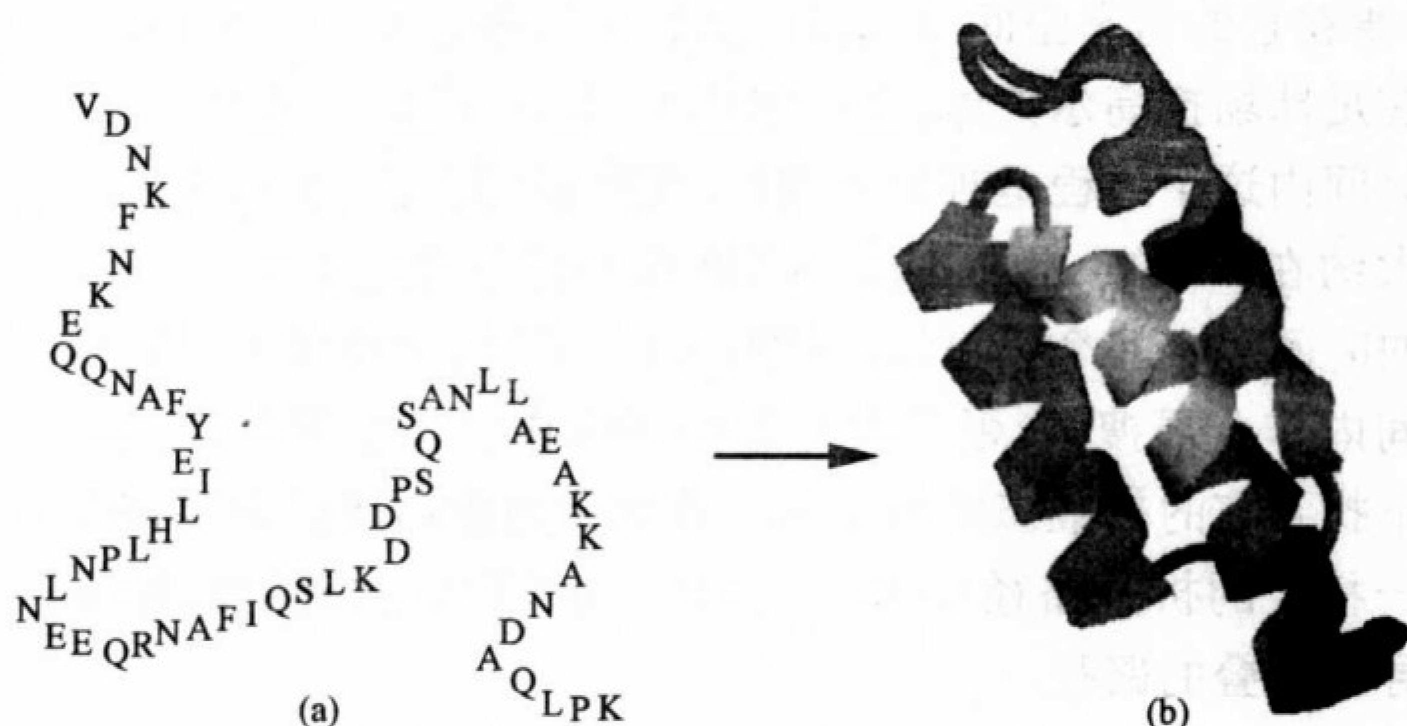


图 24.2 将一条由一级序列表示的多肽链(a)折叠成三维结构(b)

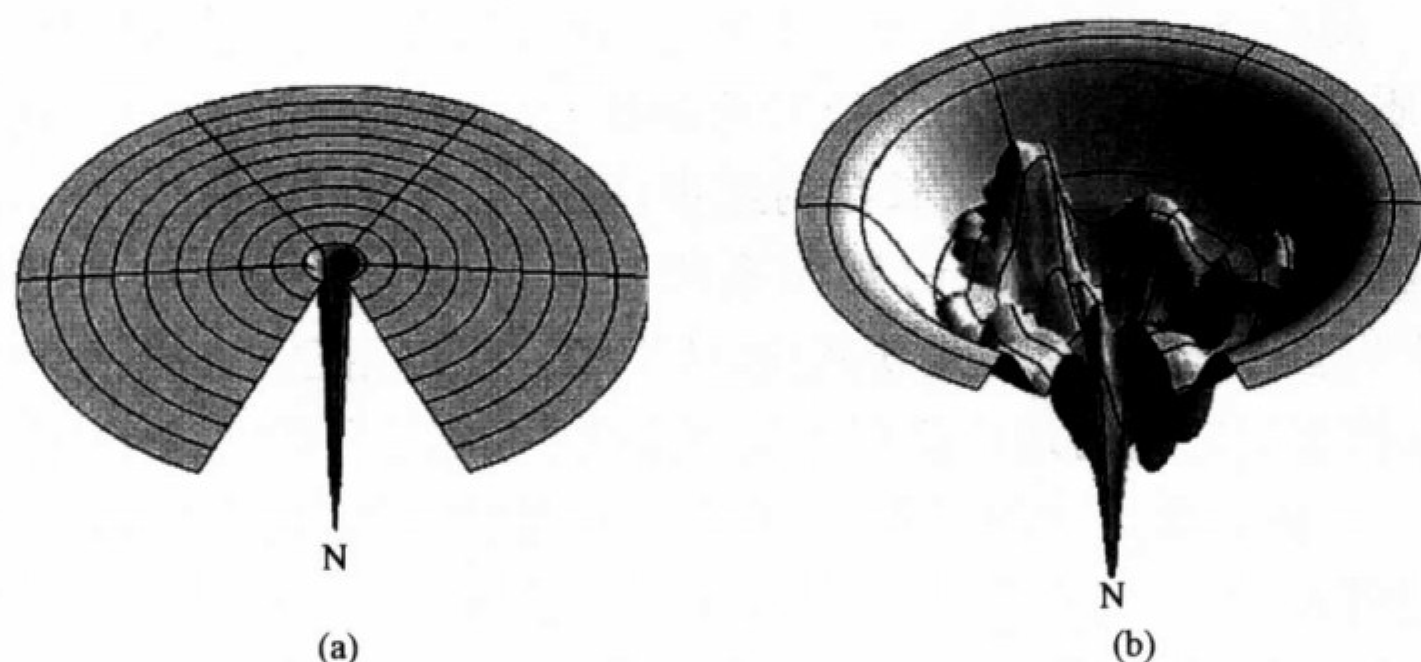
蛋白质折叠应该包含两方面:一方面是变性的蛋白质或多肽链的折叠;另一方面是通过三联密码翻译成的氨基酸序列链(新生肽链)的折叠.因为蛋白质折叠是一个既涉及其动力学、又涉及其热力学的十分复杂的问题,为简单起见,一般我们只关心第一个方面(第二个方面更为复杂),这方面的研究也就是我们通常说的蛋白质折叠问题.它是进一步研究新生肽链折叠的基础,也是分子生物学中最有兴趣的问题之一,具有重大的学术意义.

遵照 Anfinsen 原理,对于一条具有确定氨基酸排列的多肽链,在一定的外界条件下,它的折叠态是自由能最低、最稳定的构型且是唯一的.此折叠态称为序列的自然态(native state),与之相对应的结构称为自然结构(native structure),自然结构是具有生物功能的折叠结构.有了 Anfinsen 原理,似乎蛋白质折叠的任务就是找到自由能最小的自然态.然而,这却是不容易的,因为多肽链具有的组态空间数目是巨大的,例如对一条具有 N 个氨基酸的多肽链,它的组态数 $M \propto K^N$(其中 $K=2\sim6$)为格点的旋转异构位

置数.这样,组态数随氨基酸个数指数增长,组态空间的全局搜索几乎是不可能的.因此,Levinthal 在 1968 年提出了所谓"Levinthal 佯谬"(Levinthal's paradox)[8]:对于一个实际的蛋白质,要在它的组态空间全局搜索出它的折叠态是不现实的.这就好比在足球场打高尔夫球,要把球打进球场中心的一个小洞,在很短的时间内这个过程是难以实现的.实验告诉我们,蛋白质折叠的时间大约在0.001～1 s 左右,此时间大约比它在组态空间作全局搜索的时间小十几个数量级.显然,可以推测蛋白质没有在它的组态空间内作全局搜索.蛋白质是怎样在未作组态空间全局搜索的情况下找到它的折叠态的?Levinthal 提出的蛋白质折叠也许是沿着某一特定的折叠路径(folding pathway)进行的,他的辩论导致人们寻求折叠的路径.

蛋白质折叠的热力学要求为自由能处于全局极小,而其动力学要求折叠是快速的,那么蛋白质折叠到底是热力学控制的还是动力学控制的?所谓"热力学控制的"是指一个蛋白质达到它的能量全局极小且其折叠是路径无关的,即自然结构仅由最后的自然条件确定而不是由初始的变性条件确定的.热力学控制的折叠需要很长的时间,这是因为要作大量的组态搜索.动力学控制的折叠是指折叠是在具有生物学时间尺度内快速完成的,这是由于折叠与路径有关,最后的结构也许是不同的,并依赖于折叠开始时的变性条件.因此,蛋白质也许仅仅只达到一些相应局域极小的状态.

蛋白质系统有许多自由度,其自由能作为各自由度的函数构成所谓能量地形面(energy landscape).能量地形面是一个具有高低起伏和许多山沟、山谷的高维曲面,Levinthal 提出折叠沿着某一特定路径而达到折叠态的观点.1995 年,Wolynes 等人提出了一种所谓能量地形面的"新观点"[9—11],即折叠是在一个折叠漏斗(图 24.3)中进行的.在复杂的能量地形面上,折叠被看成一个链状分子系统的平行流的过程,就像多溪流水从具有复杂地形结构的山坡上流下一样,而不仅是一溪流水从单一山谷中流下.这种图



(a) (b)

图 24.3 折叠漏斗

像着重于链状分子的系综特性和多折叠路径[10].

基于这种“新观点”,我们对蛋白质的折叠有了崭新的了解和理解.这个基于能量地形理论和折叠漏斗概念的“新观点”把蛋白质折叠描述成一个具有部分折叠结构的系综在能量面地形上的集体进展,从而达到使蛋白质折叠成自然态,其自然态对应着一个很深能量的漏斗底部和紧密结构组态.漏斗底部和单一紧密结构组态之间相对简单的关系使我们可以描述蛋白质折叠,这样,即使我们只用几个简单测度(例如自然态之间的相似性反应坐标)就可以很好地描述蛋白质折叠了.折叠被认为是由自由能面的形状和粗糙度控制的,而这种粗糙的能量面来自于氨基酸相互作用之间的竞争.这些相互作用起着稳定折叠态的作用,当然也导致了非自然组态势阱的形成.能量面粗糙度不是仅有的决定序列可折叠性的限制因素,即使完全不考虑这些能量面的粗糙度,折叠的自由能曲线(地形)也不完全光滑.理论和实验都意味着蛋白质的最后结构对决定蛋白质的可折叠性起着主要的作用,并且折叠漏斗也可表现出动力学特性[12].一些特殊的折叠结构域(motif)也许是由其内在的因素决定的,与其他结构相比,它们更是可设计的.为了弄清这些不依赖能量阻挫的可折叠性之间的差别,Onuchic 等人[13]最近又提出了一个拓扑阻挫的概念.

凝聚态物理中渐趋成熟的思想、概念和方法对于全面理解蛋白质系统的折叠问题作了很好的准备. 20世纪90年代以来,这一领域的理论研究取得了长足的进步,提出了折叠过程的统计解释,还基于简单模型对蛋白质体系的一些特性有了基本的物理理解[10];基于这一框架,重新回顾、认识了许多沿用已久的概念和图像,指正了它们的适用范围和物理意义[14];基于平均场理论,提出了一些蛋白质设计的思路、计算方法以及快速折叠特性对蛋白质序列特征的一些要求[15],分析、理解了蛋白质结构和特定相互作用对序列的选择作用以及对动力学的影响[16],研究了不同结构的差异和优劣[17,18],探讨了蛋白质序列的简化表述[19]. 这些成果推动了对蛋白质体系的认识,也有力地带动了整个问题研究的进展. 与此同时,计算机运算速度的加快使得数值模拟能力大大提高,也使得许多计算凝聚态物理的概念和处理方法得到了应用. 总之,在蛋白质折叠理论研究中,物理学家(或利用物理的思想、方法和概念)的工作占据了颇为重要的地位. 当前,在分子生物物理理论研究走在前列的美国,知名科学家虽然分布在各个不同的机构,但大多来自物理学和化学领域. 这里要补充说明的是,早期有关蛋白质折叠的理论研究是建立在无序系统自旋玻璃的理论基础之上的,以解析分析为主,可参看文献[20,21].

24.2.2 蛋白质设计

蛋白质设计是指找到以某一结构为其折叠或功能结构的氨基酸序列. 它是蛋白质折叠的逆问题,和蛋白质折叠一样,是有关蛋白质结构和氨基酸序列对应的中心问题,也是人们一直努力发展的研究方向,因为它跟药物学和蛋白质的功能结构有关.

在计算机蛋白质设计中,通过不断地修改和优化相互作用势函数,直到计算出的势接近于自然势(与折叠结构相对应). 这种方法在一些例子中取得了很大的成功,但这样的接近方式却存在着关于其基本假设是否可用的争论. 因为试验序列被串在某一目标

结构上，故一个由势函数决定的具有最低能量的序列被认为是相对于目标结构的最好的序列. 在此条件下，已有例子表明这个序列并不一定选择此目标结构作为它的折叠基态结构. 一个突出的例子是，设想某一实际的势函数仅仅有利于疏水接触（疏水-极性、极性-极性之间的接触对的能量贡献为零），所以相对于任一目标结构来说，由所有疏水性残基构成的序列必将是最好的序列之一. 当然，这个序列并不一定能折叠为此目标结构，因为为了刻画大分子的表面特性，还应该包括极性残基.

为了解决上述问题，人们在序列设计过程中引进了一种非热力学的考虑，即所谓“负设计”(negative design). 为了得到一个设计序列，目标态必须是所有可能态中具有最低自由能的态（基态），而且必须有一个较大的自由能能隙. 有两种方法能得到这样的自由能能隙：提高竞争态（那些靠近基态的态）的自由能或降低目标态的自由能. 对此，人们引入一些特殊的性质，能够防止一些变化组态的形成，从而提高竞争态的自由能，这就是“负设计”，并由此提出一些新的设计方案. 最简单的也许是由 Shakhnovich 等人[22]提出的固定序列组分方案，即在设计中疏水和极性残基的总数分别保持为常数. 然而，即使有此限制，也不能完全保证设计序列的折叠态就是预期的目标结构，因为有一些其他结构也许会使设计序列具有更低的能量. 也有人提出不从势函数出发，而是在设计中采用选择具有序列最大占据目标结构的几率的方法，将具有最大占据几率的序列作为序列设计的结果[23]. 还有一类方案是，在格点模型下，在势函数中加入非热力学项，例如先引入一个受夹(clamping)势，强迫蛋白质大分子形成目标结构，然后极小化这个受夹势和真实势的差别，从而实现好的序列设计[24]. 此外，还有涉及引入一个暴露的疏水面积的补偿法等方案[25]. 因此，负设计是很重要的，至少在具有简单的势函数和有限残基数目的格点模型研究中如此. 对于实际的蛋白质，就保证所设计的蛋白质的正确性来说，负设计也是必要的[26]，并且疏水表面积的补偿方案已经表

明它能够提高真实蛋白质的设计能力.

正如美国杜克大学 Hellinga 所评论的[27],合理的蛋白质结构和功能的设计已经出现,并可作为在蛋白质化学和工程中验证基本理论的有用工具. 重新创造一个蛋白质和一个激活位点都需要提供所有必要的相互作用,也就是说,设计是检验我们是否在实验上完全了解蛋白质的一种方法. 如果实验是以一种较好的方式设计的,即首先试探一种最简单的设计,然后不断引入复杂的相互作用,直到得到满意的设计结果,就可以确认我们到底具有多少必要的知识. 这个过程的中心点是所谓“设计循环”(design cycle),也就是建立在理论和实验之间的一个交替循环过程.

实验方面有成功地用两元疏水和极性残基的四个螺旋束蛋白质结构的序列设计[28]及其他一些实验和计算机模拟,有关文献可参看一本论文专集[29]. 另外,在物理上还有一些模型化的研究,如对有关格点模型下的设计度(某一结构所对应的序列数目)问题的研究等[17].

24.2.3　蛋白质结构分类

在本小节中,我们简述蛋白质结构预测的有关问题. 从氨基酸序列的数据预测蛋白质结构是一个没有很好解决的主要的生物学问题(参看文献[30]及其所引文献). 尽管人们作了很大努力,基于统计的序列相似性的同源对比模型仍然是仅有的可靠的结构预测方法. 一般而言,那些具有可检测的相似性序列可以分为一些家族(family),从而意味着他们是同源体(homolog)且具有相似的三维结构,大量的经验证据都支持这样的论述. 当每个家族中的一个代表结构被实验确定后,折叠问题应该说是可以解决了,从而家族成员中的结构能被精确地进行同源对比模拟. 就当前结构生物学的实验进展而言,按照上述经验解决折叠问题也许是可以实现的. 因此,了解到底存在多少种蛋白质家族是很有必要、也是很重要的. 依靠序列分析方法的新近改善,可以成功地检测越来越多的蛋

白质之间的细微关系，从而大大增加了结构预测的可能性. 即使在缺少可检测的序列相似性的条件下，串线(threading)法至少在原理上可以作到结构预测，然而，这种最敏感的方法还是要依靠所要比较的结构集合. 为了能够完全地刻画蛋白质结构的整体，我们仍然需要知道所有不同结构的原型(prototype). 这些原型的结构数目(即所谓“fold”)被认为少于家族的数目，其原因是在许多情形下不具有可检测的序列相似性的蛋白质可以具有相似的结构. 因此，确定所有(或近乎所有)原型结构数目的代表结构比确定家族更为方便、容易. 对原型结构总数和家族总数的估计是一项非常重要的工作. 已有几个研究小组用不同的方法对原型结构和家族的估计作了很好的工作. 他们的估计结果是，原型结构数目大约是400～8000，而家族的数目是1000～30 000. 因为从统计样本外推到所有数据的各种结果对相应的假设和数据质量高度敏感，所以估计结果处于这么大的动态范围并不奇怪. 我国科学家的两组工作在这方面有一定影响[31,32].

24.3 蛋白质折叠的几个模型研究

24.3.1 HP 模型

如前所述，蛋白质是由20种氨基酸组成的. 根据亲水、疏水特性的不同，氨基酸可以大致分为两大类，即疏水性的氨基酸和极性的氨基酸，并分别用两个有效氨基酸(H 和 P)来表示，一般称为HP 模型. 这是 Dill 和他的合作者[33]在20世纪80年代末提出来的. 尽管用两种类型的有效氨基酸表示蛋白质太简化了，但这样的简化模型研究在一定程度上也反映出蛋白质系统的一些基本特性并表征了蛋白质的复杂性，同时也可用来进行模型化的研究. 有许多学者用 HP 模型作了许多相关研究工作，如有关二维和三维格点的模型研究等[17].

24.3.2　疏水拉链模型

蛋白质折叠的简单物理模型研究也许可以用Dill等人[34]早期的一项工作来说明.他们在1993年提出了一个所谓疏水拉链(hydrophobic zipple,简称HZ)模型.他们主要考虑到疏水性接触(hydrophobic contact)作用,蛋白质链通过这样的相互作用形成链的局部疏水接触作用,再将其近邻的氨基酸对拉近.例如在图24.4(b)中,a-a'两疏水残基先形成接触,从而带动它们的近邻两残基b-b'靠近并形成接触对,然后带动c-c'残基对等,这样就完成了一个β片或α螺旋的折叠.基本假设是:多肽链中必须有一定数量的规则(或不规则)排列的H型残基并且有较强的互作用;并注意到在H型残基之间可以有不同数目的P型残基,一对对地形成接触,就像拉链一样完成它们的折叠过程.显然,这样形成的H型接触在链的组态空间中的搜索是十分有限的,因此能够完成快速折叠.

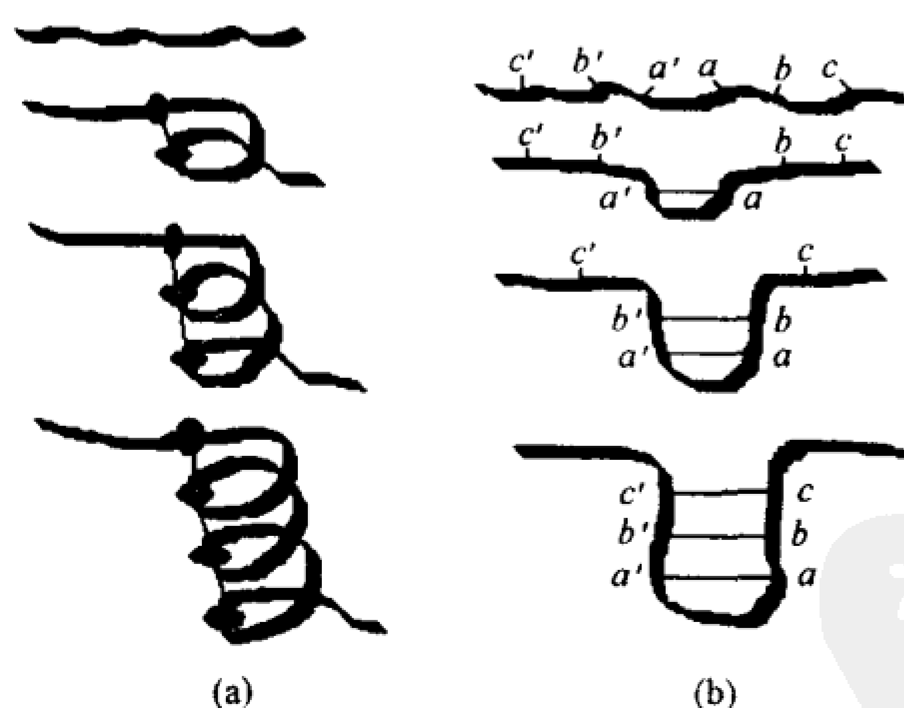


图24.4　疏水拉链模型

(a) α螺旋;(b) β片.

HZ模型的意义在于,此模型能够通过序列特性确定其折叠路径,而不同于以前提出过的螺旋-缠绕(helix-coil,简称HC)过程.在HC过程中,合作性来源于序列中的局域相互作用,这只能

导致螺旋的形成，从而与序列中的残基排列具有相对的独立性. 而 HZ 过程具有非局域的特性，能够导致螺旋、片和一些不规则结构的形成，并且依赖于其氨基酸序列特性.

24.3.3 Go 模型

Go 和他的同事[35,36]在 20 世纪 70 年代提出了一个现今被称为"Go 模型"的有关蛋白质的模型. Go 等在有关蛋白质的早期格点模拟中首次引入了只考虑在其折叠自然态结构中的相互作用，即自然相互作用(native interaction)，并假设非自然的相互作用对球蛋白质的折叠能量无贡献. Go 模型是对有关能量地形理论的重要部分(即具有指向自然态的折叠漏斗形状)的简单刻画：一条蛋白质链具有自然相互作用的接触越多，蛋白质处在能量地形中的状态就越接近自然折叠态，从而越接近漏斗的底部. 这里要说明的是，Go 模型没有考虑能量面的粗糙特性，因此只能描述折叠漏斗形态的大致特性，使得人们怀疑此模型是否能用于一些特定蛋白质折叠路径系统的定性计算. 近来的许多研究都已表明，这个看起来十分理想而简单的蛋白质折叠模型能给出一些比较满意的结果和描述(至少在格点层次上).

对 Go 模型，蛋白质链在不同的组态下的能量表示为

$$E(c) = -\varepsilon Q, \tag{24.1}$$

式中 ε 为每个自然接触的能量大小，而 Q 为在组态为 c 时自然接触的个数. 显然，$E(c)$ 意味着在完全折叠的自然态时系统能量最低. Go 模型的主要特性是，能显示在自然态和非自然态之间有一个很大的能隙，同时在动力学上具有快速折叠到自然态的特性. 尽管它还隐含了所谓"极小阻挫原理"，并意味着折叠的动力来自于自然接触的形成，但在折叠过程中却不形成势垒. 这也说明在 Go 模型中没有由非自然接触所决定的误折叠(misfolding)的中间态[37].

24.3.4 分子动力学模拟

在蛋白质结构全原子相互作用势的分子动力学模拟方面，哈佛大学的 Karplus 作了很多工作，并开发了专用软件[38]，有关文献可以参看文献[39,40]. 最近，段勇等人[41]用全原子互作用势的经典分子动力学方法模拟计算了一条只有 36 个氨基酸的链在几千个水分子环境下的结构形成和稳定特性. 他们从一个完全非折叠扩展状态出发，实现了氨基酸链在 3000 个水分子作用下于 1 μs 内完成的折叠过程(通常 α 螺旋的折叠时间约为几十微秒). 经过一段初始状态的疏水坍塌后，结构组态经历了很长时间的再调节，最后他们观察到一个经两条路径达到的稳定折叠态. 此工作应该说是目前的世界记录，预示着人们完全可以用计算机进行大型长链的折叠模拟. 据报道，IBM 公司有一个宏伟的计划，就是要建造能够模拟具有 100 个氨基酸的蛋白质折叠的计算机. 如能实现，人们将能够了解蛋白质结构形成的许多细节过程，为进行分子设计提供更多、更准确的信息.

24.3.5 β 发卡的折叠

对 β 发卡折叠的描述可以说是统计物理在蛋白质折叠的应用中最精彩的一部分. 对 G 蛋白中只有 16 个氨基酸的一小段，β 发卡的研究充分显示了统计物理学的魅力. 通过讨论各个组态并求出系统的配分函数，最后确定其系统自由能，人们可以讨论并理解与 β 发卡有关的实验，具体内容请参看文献[42—45].

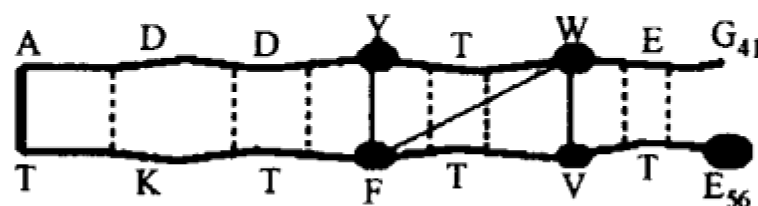


图 24.5　β 发卡

24.4 蛋白质折叠的简单性

2000 年,美国华盛顿大学生物化学家 Baker[46]发表了一篇题为《蛋白质折叠中令人惊讶的简单性》的文章. 在文章中,他对蛋白质折叠的物理机理方面的工作进展作了综述. 我们知道,蛋白质大分子的多肽链由成千上万个原子组成,并具有数百万种原子之间相互作用的可能方式,由此导致的复杂性是不可能去预言蛋白质结构及其折叠机理的. 尽管这样,在总结了一系列近来的有关实验工作和理论研究后,Baker 认为蛋白质折叠的物理机理也许令人惊讶得简单,并可能使我们作出这样的估计: 折叠速率和机理也许是由其自然折叠态的拓扑结构决定的,由此提出的一些简单方法已经表明它们能够用来预言折叠机理和蛋白质的三维结构.

已知一些氨基酸数目少于 100 的小蛋白质的折叠通常要经过一个转变态成为折叠态,即所谓非折叠态与自然折叠态的两态转变,而不存在明显的中间态. 从非折叠态到自然折叠态,蛋白质必须通过一个较高自由能的转变态. 在非折叠态中,蛋白质大分子能够占据许多组态中的任何一个,而在自然折叠态时蛋白质只能有一个(或很少几个组态中的一个). 所以,转变态中的组态系统(异质度)一直是人们关心的问题,例如在“新观点”中允许有许多这样的转变态系统,而在“旧观点”中人们只关心一条单一的折叠路径. 对小蛋白质的实验,能够测量到的可以反映具有高度合作性的折叠反应的几个特征量是折叠速率、转变态系统的结构分布和折叠态的结构.

在总结了一系列的蛋白质折叠速率后,Baker 和他的合作者提出蛋白质的拓扑结构决定了折叠机理. 他认为折叠机理也许是特别简单的,其物理原因可以论证如下: 我们知道,蛋白质结构的复杂性来源于蛋白质多肽链中的原子与侧链残基中的原子之间相互作用的细节过程,例如在空间中,两条多肽链的原子形态(氨基

酸细节种类)也许很不一样,但它们的主链路径(拓扑结构)可能是一样的或相似的. 三个独立的研究表明,蛋白质的折叠速率和机制基本上由蛋白质拓扑结构决定,而不是由原子之间的细节互作用决定的:(1) 蛋白质中较大的氨基酸序列变化(实验和进化)并不改变其拓扑结构的大致特征,一般只引起折叠速率低于 10%的变化. 这或许表明,进化并没有很好地从折叠速率上优化蛋白质序列,因此,我们有建立简单模型研究的可能. (2) 在利用变异探讨蛋白质所具有的相似结构转变态时,非常不同的序列或较大的变异表明这些转变态是相当不灵敏的,即使大规模的序列变异也是这样. 还有例子表明,即使具有很少(或基本没有)序列相似性的蛋白质,它们也具有非常类似的转变态系统. (3) 小蛋白的折叠速率与其自然态的拓扑特性密切相关. 研究表明,那些形成三维自然结构接触之间的平均序列分开与折叠速率具有一种很好的线性关系(图 24.6),这里平均序列分开被定义为接触序(contact order,简称 CO):

$$CO = \frac{1}{LN}\sum_{i,j=1}^{N} \Delta s_{ij}, \qquad (24.2)$$

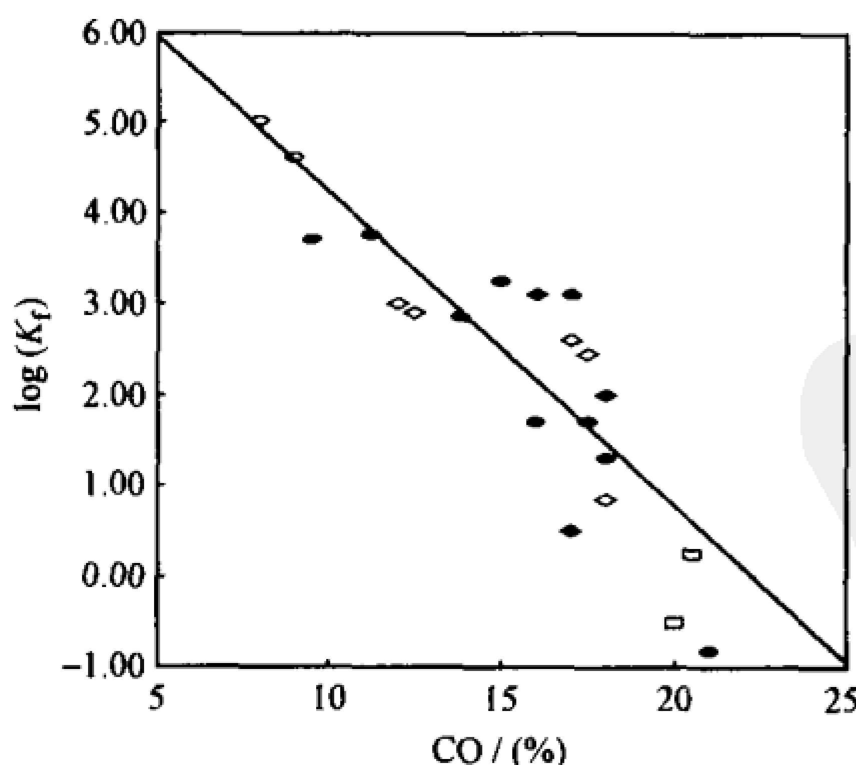


图 24.6　折叠速率 K_f 与 CO 的关系

图中各种符号代表所统计的不同的蛋白质.

式中 Δs_{ij}为接触之间的氨基酸数目，N 为接触的总数目，L 为序列的长度.

由图不难看出，接触序越大(或越小)，折叠速率越低(或越高). 这表明具有“局域”的接触使蛋白质折叠加快，而非局域接触使蛋白质折叠减慢. 这种关系在折叠速率的几个数量级范围内都是成立的，而且所统计的数据包括 20 多个具有不同自然结构的蛋白质[46,47]. 这些结果表明简单的几何考虑似乎能够解释不同蛋白质之间的不同折叠速率. 值得指出的是，Baker 在结论中所提出的物理机制并没有很清晰的物理图像，只涉及折叠速率由结构拓扑特性决定，这方面的具体内容还有待深入研究.

24.5 蛋白质的氨基酸简化表述

24.5.1 蛋白质氨基酸之间的相互作用矩阵

氨基酸之间的相互作用决定了氨基酸怎样组合并形成适当的组织结构(也就是蛋白质的功能结构)，因此从氨基酸之间的相互作用出发，分析各种氨基酸残基之间的相似和不同，进而研究不同蛋白质序列的关联和差异，应该是一种源于物理的考虑. 一些模型研究以相互作用为参数，在蛋白质的结构特征和结构-序列关系方面进行了一些有益的尝试和探讨，这些研究从一些方面说明了通过研究蛋白质相互作用来认识蛋白质体系特征的有效性和方便性. 不过，由于蛋白质体系组成单元氨基酸的多样性，其相互作用是非线性和多体的，这使相互作用的表述显得相当复杂，不便于进行简单的比较. 面对这样一个难题，适当的粗粒化处理是十分重要的. Miyazawa 和 Jernigan 根据蛋白质数据库中氨基酸-氨基酸对出现的频率，基于残基分布的玻尔兹曼假设，提出了一种残基间单参量的对相互作用形式[48,49]，即两个残基间的相互作用只用一个数值表示，从而构成一个 20×20 阶的相互作用矩阵，简称为 MJ

矩阵.它在很大程度上已经包含了蛋白质体系相互作用的许多基本特征,这些特征在近来一些理论分析中已得到了一定的反映.当然,还有由其他方式构成的不同的相互作用矩阵.

24.5.2　蛋白质成分的约化表述

在蛋白质的理论研究中,人们引入了许多简化的蛋白质模型(如前面所述的 HP 模型等),这些简化表述的序列在一定程度上能够反映自然界中蛋白质序列的基本特征和结构形式的物理特性.但若要充分、深入地描述复杂的蛋白质体系,这些简化表述显然过于粗糙.那么多少个残基才是构成自然蛋白质序列的最小集合?这个问题的答案无论对于蛋白质理论模型的建立,还是设计新型蛋白质的实验,都有着重要的指导意义.

简化问题不仅有它的理论来源,而且在实用上也有重要意义.用简化的氨基酸组合表示蛋白质序列是简化表述蛋白质序列和缩小序列复杂度的一种有效方法.一般来说,我们可以将具有相似特性的氨基酸单元$\{R_1,\cdots,R_n\}$归纳成一组,只用一个具有共性的氨基酸 R_r 来代替,符号表示上就是将天然氨基酸的集合分解成一系列满足元素相似要求的子集.可以想象,通过这样的代换,它们与其他元素的相互作用表现出相似的特性,于是,代换后蛋白质各部分之间的相互作用变化不大,从而蛋白质序列可以基本保持原有的结构特征,而且在氨基酸的组成上减少了组合的多样性,表现出相对的简单性.这样的简化方式可建立一个氨基酸分组的树状结构,不会存在一个氨基酸同时归属于两个不同的组的情况,分在不同性质的组中的氨基酸也不会重新合并成一个新的组.选择一种适当的简化分组方式,可以将蛋白质体系的序列约化为相对简单的序列,从而将序列的复杂性简化到一个适当的水平[19,50].

蛋白质体系是一个由氨基酸单元紧密堆积而成的体系.在蛋白质折叠的热力学假设下,折叠状态的特殊性表现为它在适宜的折叠条件下具有最低的自由能,这是体系的最可几状态.为了保证经过

氨基酸代换等约化手段后仍然可以保持蛋白质原来的结构和动力学特征，对于约化方式的选择必然存在着一定约束. 怎样对不同的约化方式进行优化？我们需要建立一个适当的目标函数 M，以实现优化方案（这里目标函数应当是代换前后的自由能函数）. 要求代换前后蛋白质的折叠性质保持相近，也就是要求代换前后自由能函数的形式尽量相近. 残基代换有可能保留代换前自由能特性（图 24.7(a)），也有可能改变代换前自由能特性（图 24.7(b)）. 由于蛋白质的构型空间是充分巨大的，进行自由能面的完全比较是不现实的. 考虑到蛋白质自由能漏斗底部的一些竞争性的局域极小点对蛋白质的动力学有着重要的影响，我们简单地要求这些结构具有比较密堆形态的极小点之间可以尽量保持原有的相对大小关系. 定量地说，蛋白质构型态 c_1 的自由能的形式可以表述为 $E^{(c_1)} = \sum_n e_n^{(c_1)}(s_i, s_j)$，于是不同的构型 c_1 和 c_2 间的大小关系可以表示为

$$\Delta E = \sum_n [e_n^{(c_1)}(s_i, s_j) - e_n^{(c_2)}(s_k, s_l)], \quad i,j,k,l = 1,2,\cdots. \tag{24.3}$$

这里我们假设蛋白质的紧密堆积结构具有相同的成键数目，这对蛋白质的格点模型是个合理的假设. 对于一般的蛋白质体系，由于最密堆积的相似性，这样的结论常常也是近似成立的. 保持蛋白质的折叠特征要求代换前后的构型能量面结构相似，即 $\mathrm{sgn}(\Delta E_{前}) = \mathrm{sgn}(\Delta E_{后})$. 由于键指标 n 的任意性以及蛋白质序列中残基分布的多样性，满足这样的条件就要求方程中对 ΔE 求和的每一项都能保持相应的大小关系，也就是要求参量 $\lambda(s_i, s_j, s_k, s_l) = \mathrm{sgn}[e(s_i, s_j) - e(s_k, s_l)]$ 是残基代换变换的不变量. 于是，我们可以定义失配度函数，表示出现违反代换不变规则的残基对的几率，具体的表述形式见文献[19]. 失配度越大，能量面之间的差异越显著. 代换后得到的序列与原来的蛋白质样本相比，常常有着较为显著的差异. 要求一个较小的失配度，是对一种有效的

代换(分组)方法的基本要求.

相互作用矩阵的失配度在形式上刻画了两个不同大小的矩阵的相似程度,是对相互作用进行匹配的一个标准.把相互作用量化成矩阵进行匹配,这样的想法还可以进一步推广到一些具有更复杂形式的相互作用的体系,关键在于在这些体系中如何实现相互作用的参量化.

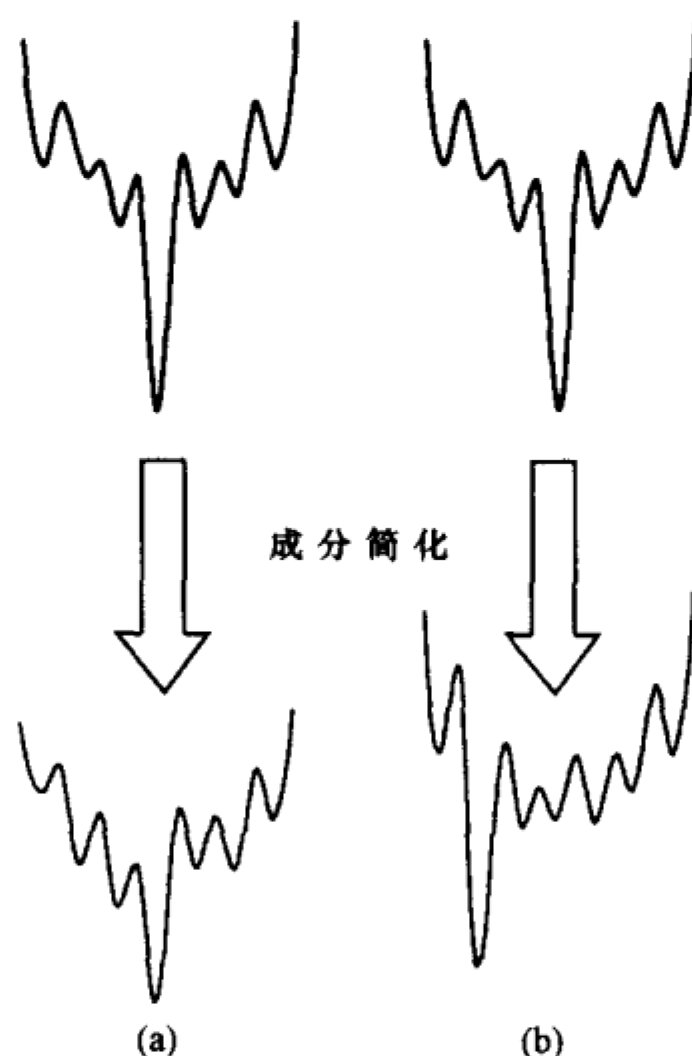


图 24.7 能量面与残基代换
(a) 好的简化; (b) 坏的简化.

24.5.3 失配度函数的优化与氨基酸分组

对于一个任意给定的氨基酸分组,失配度函数给出了一种相对的优劣评价.那么针对一定的相互作用形式,怎样找到一个最佳的分组方案呢?对于由此引出的目标函数——失配度,我们利用穷举法和蒙特卡罗方法对目标函数进行了优化,得到一定条件下具有最小失配度(即最优分组)的情形.这两种方法可以得到相同的结论.由于失配度函数是分组情形的函数,自变量分布在一个高维

的离散空间中.因离散性和一定组错的存在影响在分组空间中的遍历,直接的最速下降法等不能得到很好的优化效果.最为可靠的一个方案是通过对所有可能组态的搜索,找出其中具有最小失配度的分组情形.不过对于具有一定分组数目的分组情形,可能的分组数目十分巨大,以致无法在有限的时间里完成全部搜索工作,从而影响了穷举法在大范围内的应用.于是,我们把失配度函数类比成一个分组空间的能量函数,假设分组的近邻之间可以通过移动一个残基来实现,并通过常用的 Metropolis-蒙特卡罗方法进行组态空间的搜索.由于一个人为的“温度”因子的引入提高了系统克服局域势垒的能力,使得发现全局极小点的能力有了显著的提高.结合模拟退火方法,通常能够较快地找到失配度函数的全局最小点.通过与穷举法的结果进行对比,证明了蒙特卡罗方法的有效性与正确性.

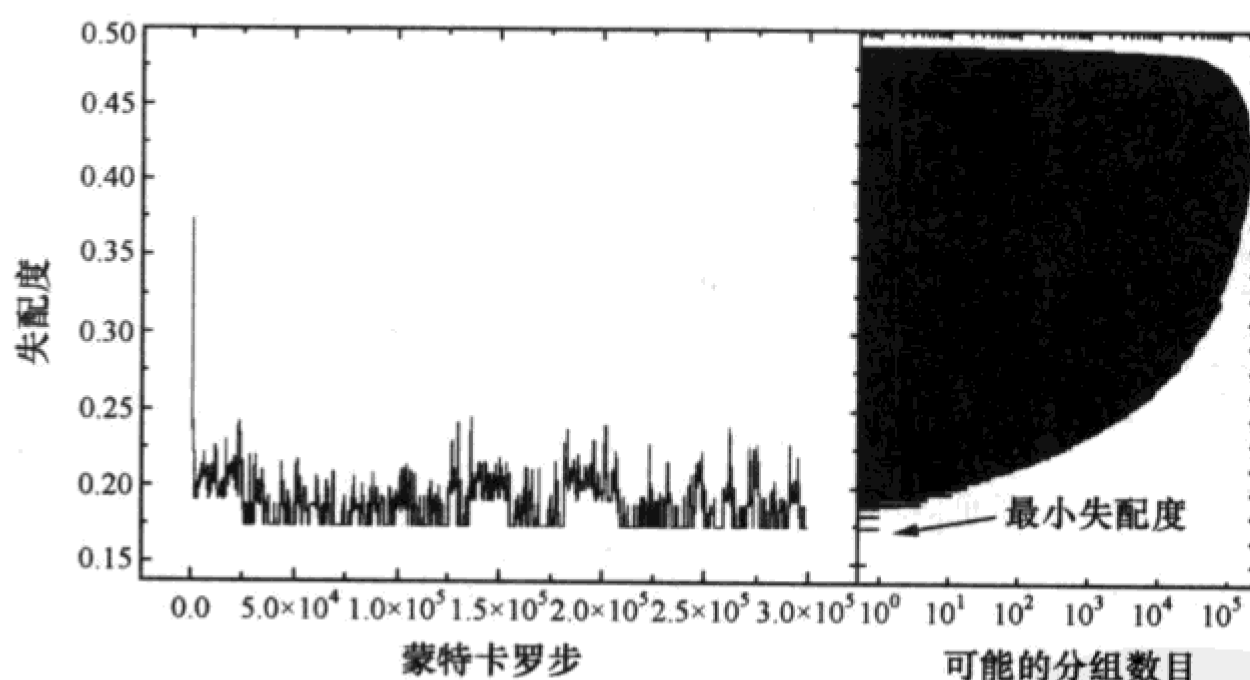


图 24.8 对于失配度的优化,不同方法可以得到相同的结论
左图为蒙特卡罗优化的时间序列,右图为穷举法得到的失配度分布.

应当指出,对于一些特殊的情形,可能得到较小的失配度,例如一些分组方案中具有单元素的氨基酸组,它们的失配度通常比具有同样分组数目的分组明显小许多.这种情况对于所有的分组情形都存在一定的影响.由于单元素组本身不存在组内代换的问题,使得失配度函数的数值大为减小.但是,这样的分组明显过多

考虑了单元素的重要性，除了反映出单元素与其他残基的差异，并没有给我们带来更多的关于残基间相似特性的信息．于是，真正具有物理意义的分组情形对应于满足一定条件的局域极小点，而不是这些具有单元素组的特殊分组情形，这可以看做是失配度定义中存在的问题和不足．分组选择的适当物理条件并不包含在失配度的定义之中，而是研究中根据一定的物理考虑而提出的．这些条件通常可以根据分组元素的变化趋势和组中元素的关联关系得出，具体可参阅文献[21,50].

从失配度出发的分组分析可以通过一幅更简单的图像来理解[22]．我们研究的相互作用(MJ 矩阵)可以用几个与残基种类无关的参量和一组刻画残基性质的矢量来近似描述：从数学上来说是由于 MJ 矩阵具有一个特别突出的本征分量[13,22]；从物理上说是相互作用有一定的固有特点，与疏水相互作用等有直接的对应[12,13]．于是，通过对本征矢量各分量的比较，也就比较了氨基酸之间的相互作用，在一定程度上反映了体系的分组特征．这样做形式上有了较大的简化，将原来的矩阵匹配问题约化成一个一维参量的简单比较．一般地，我们用一维序列中的最大差异来区分不同的分组，也就是要求分割后的属于不同分组的元素尽可能地相对集中，使得具有相互作用相似性的元素尽可能地被分配在一个组中．这样的分组规则和基于失配度的分组分析在本质上是一致的，可以将失配对$[(s_i,s_j),(s_k,s_l)](i,j,k,l=1,2,\cdots)$分成几种不同的情况来分析，具体论证这里略去．通过对一维特征参量的研究，可以发现分组过程的树状结构是一个自然而然的结果，而且，获得的分组方案在分组数目较小时表现得完全一致．在分组数目较多时，本征值的分析也能很好地反映出氨基酸残基之间的相互关联．值得指出的是，如果某一个分组只具有一个元素，集中程度表现得最大，可以想象，这样的分组具有很小的失配度．这一现象在前面失配度的研究中确实出现过，但是，这样的分组方式显然过大地估计了单元素组的作用．通常这种含有单元素组的分组方式不能满足

最大组间差异，所以在物理上是不合理的.这个结论和以失配度为标准的研究结果一致.MJ 相互作用矩阵的一维简化分析在一定程度上反映了氨基酸元素之间的相互关系.但要注意的是，这样的简化手段依赖于相互作用本身的特征，对于一些其他形式的统计势，本征分析方法并不像失配度分析那样可以较为广泛地适用.

24.5.4 分组结果

粗略地说，不同分组数目下失配度的变化应当是随着分组数目的增加，失配度逐渐减小.但失配度的变化是否真是这样平庸呢？我们针对不同的分组数目分别优化了失配度，如图 24.9 所示(结果的讨论详见文献[51]).最优失配度与分组数目的关系表现出一些不平凡的特征：在一些分组附近，随着分组数目的增加，失配度的减少很小，甚至在一定约束条件下，失配度反而可能随分组的增多而上升，而当分组数目超过某个特定值时，失配度又会很快地下降.在这些局域平台附近的分组情形反映了适当的简化可能，更多元素的分组包含了一些相对冗余的信息或成分，更少的分组则因为缺少一些适当的部分而导致失配度又逐渐地上升.这些分组对应于分组过程在一定层次上的一种极限，反映了蛋白质中氨基酸间相互作用的一种饱和.为了反映相互作用饱和的特点，我们固定了某些元素的组合(如疏水残基集合等)，并相应地分析了失配度的演变.我们发现，在固定疏水残基集团，分组数目为 5 时存在一个失配度极小值，这个分组与 Baker 小组通过组合化学的方法简化一个蛋白质的 5 字母表一致.如果继续保持疏水残基集合不被打破，进一步分组将导致失配度的上升.对于限制单元素组的情形，存在一个 8 字母左右的分组的极小可能性.这种具有局部最小失配度的分组方式与蛋白质设计实验得到的结论取得一致.这些非平凡的最小失配度分组反映了蛋白质体系中分层次的特点，不同的层次反映了体系不同程度的简单性.我们针对几个其他来源的统计势也作了同样的分析，得到相似的结论[51].

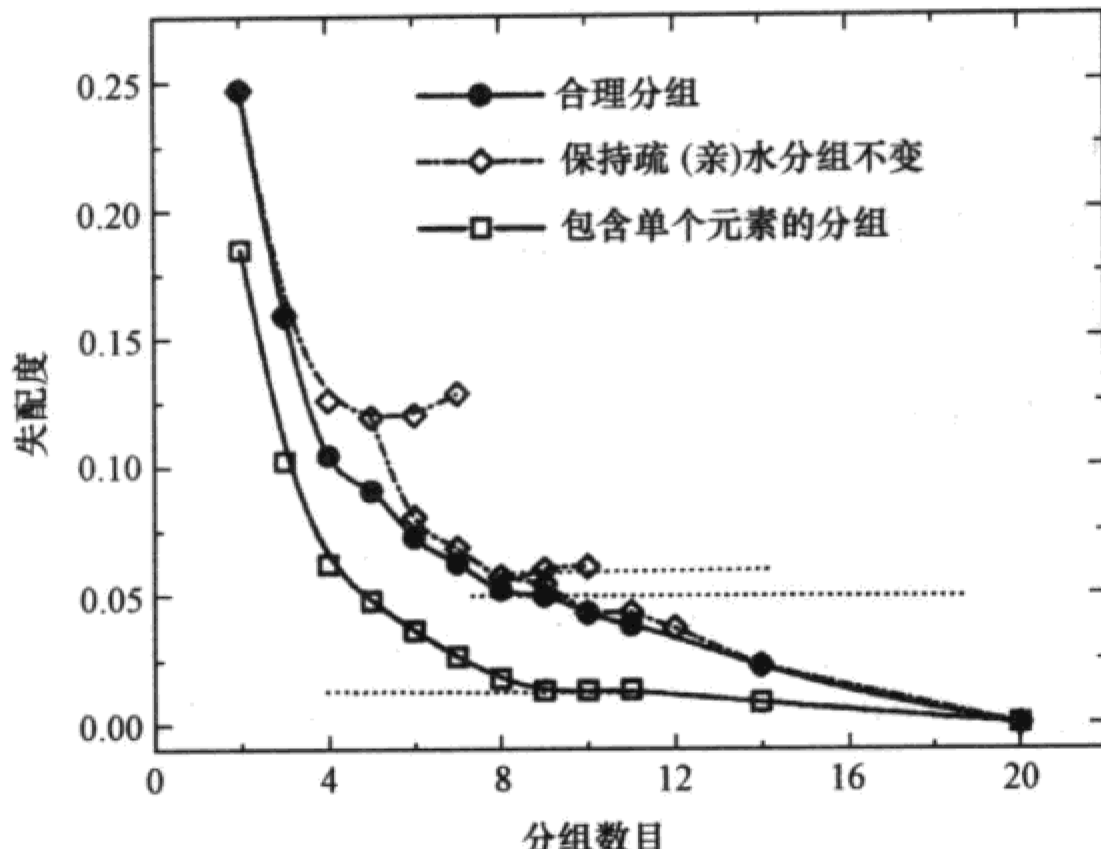


图 24.9　失配度与分组数目的关系

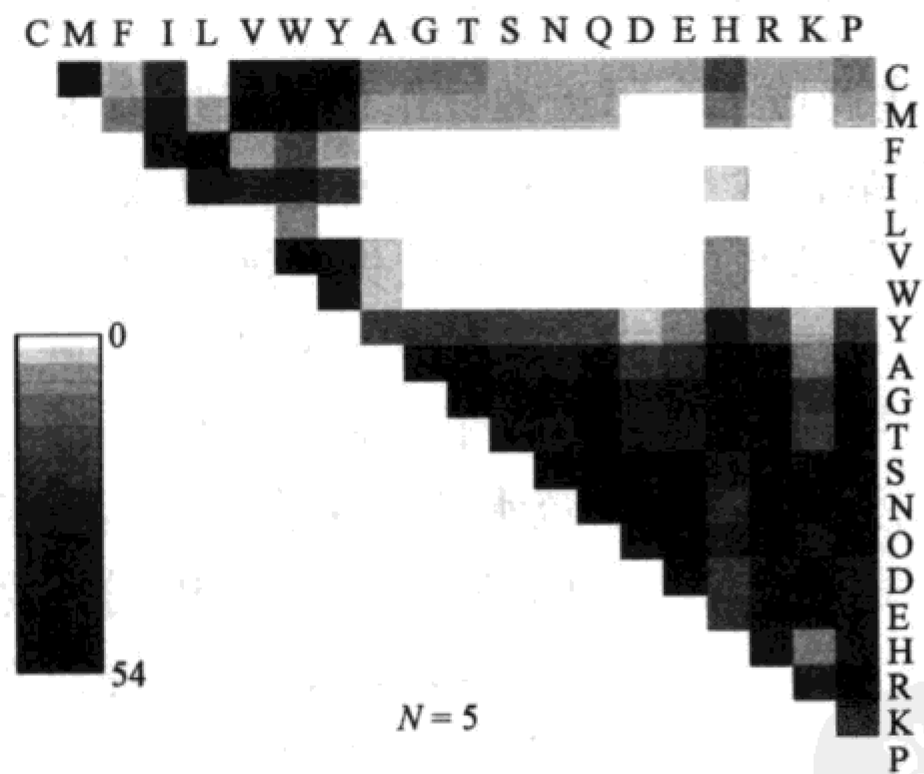


图 24.10　基于相互作用 MJ 矩阵的氨基酸对频率统计(根据优化 5 字母组统计而得)

图中的 20 个字母代表 20 种氨基酸，每个方块的黑度代表相应氨基酸对出现的频率大小.

除了最佳分组，我们还得到了一系列具有一定分组大小的优化分组方案. 这些方案包含的氨基酸组反映了氨基酸之间的相似性. 某些氨基酸残基在很多甚至全部氨基酸组中总是同时出现，说

明这些氨基酸的性质是十分相似的. 于是,不仅考查最优分组情形,研究在优化分组集合中氨基酸对出现的频率也可以得到氨基酸在分组过程中的亲和性. 通过频率统计得到的结果与最佳分组中出现的氨基酸组合常常很好的一致,而且统计方法抑制了势能中包含的随机影响,得到的结果具有更高的可靠性. 图 24.10 就是 5 个氨基酸组时氨基酸对频率统计的结果. 疏水氨基酸组和亲水氨基酸组的分离以及残基的 5 种分组都可以从图中看出.

24.5.5 基于约化研究的蛋白质序列模式

怎样的氨基酸集合是实现或重构自然蛋白质所需的最小集合? 通过氨基酸残基分组特性的分析已经可以得出一些线索. 5 或 8 种残基组合可能分别反映了氨基酸集合约化的不同层次;而两字母替代则有着很大的失配度,应该不是自然蛋白质的一种有效的实现方案. 由于蛋白质链的连接与自回避效应,蛋白质中的残基代换应当包含残基分组的性质,还可能拥有一些其他性质. 为了从结构重构和动力学特征方面对蛋白质序列中残基代换有进一步的了解,我们对一系列具有优化特性的模型蛋白序列进行残基代换,并用格点模型对代换后的模型链的热力学和动力学性质进行了研究. 结果发现,两字母方案根本无法实现折叠结构的重构(甚至难于折叠),而且产生的代换序列表现出很差的动力学性质. 相反,用优化的 5 字母方案产生的序列有很大的比率可以重构原来 20 字母链的折叠构型,在动力学上相对初始优化模版的变化不大,都具有快速折叠的特征. 进一步,我们还发现一个 5 字母序列与一个 20 字母的优化序列之间有着较好的对应关系[50]. 这些结果表明,至少在格点模型下,5 字母代换是蛋白质体系的一个有效的简化方案,而两字母模型虽可以反映一些蛋白质体系的结构和动力学特征,但若以其作为自然蛋白质的有效对应部分还有着很大的差距(特别是对应于蛋白质序列的统计性质). 针对更加复杂的模型,探索蛋白质折叠约束对残基代换规则的影响和最小简化方案是一

个很有意义的问题.

蛋白质是生命体的基本组成部分,它是连接分子行为和生物功能的一个主要组成部分.自然界中复杂的蛋白质行为似乎是由其中蕴涵的一些简单规律支配和控制的.运用物理思想、方法和计算手段来研究分子生物物理学是摆在物理研究工作者面前的一项任务和一个机遇.认识并了解生物大分子中的物理规律是一个具有重要学术意义的课题.不过,正如生物活体是一个不可分割的整体,蛋白质也是其组成、相互作用和结构以及动力学特征共同作用的一个整体,因此,进一步研究其组成、结构以及动力学因素的相互作用是揭示蛋白质世界奥秘的不可忽视的内容.我们相信,对蛋白质折叠、设计、结构分类、结构预测和序列复杂性简化等相关问题的研究一定会促使人们更加清晰地了解生命活动的规则.

参考文献

[1] 邹承鲁.生物学在召唤.上海:上海科技教育出版社,1999
[2] Mathows C K, Holde K E. Biochemistry. San Francisco, CA: Benjamin/Cummings Publishing Co., 1995
[3] Levitt M, Chothia C. Nature, 1976, 261: 552
[4] Loofbourow J R. Rev. Mod. Phys., 1940, 12: 267
[5] Schrodinger E. What is Life. Cambridge: Cambridge University Press, 1944
[6] Frauenfelder H, et al. Rev. Mod. Phys., 1999, 71: S419
[7] Wolynes P G, Eaton W A. Phys. World, 1999, 12(9): 39
[8] Levinthal C, J. Chim. Phys. 1968, 65: 44
[9] Bryngelson J D. Proteins Struct. Funct. Genet., 1995, 21: 167
[10] Dill K A, Chan H S. Nature Struct. Biol. 1997, 4: 10
[11] Wolynes P G, et al. Science, 1995, 267: 1619
[12] Xing Z W, Wang J, Wang W. Phys. Rev. E, 1998, 58: 3552
[13] Clementi C, et al. Mol J. Biol., 2000, 298: 937
[14] Chan H S, Dill K A. Proteins, 1998, 30: 2
[15] Shakhnovich E I. Curr. Opin. Struct. Biol. 1997, 7: 29
[16] Govindarajan S, Goldstein R A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1998, 95: 5545
[17] Li H, et al. Science, 1996, 273: 666

[18] Kussell E L, Shakhnovich E I. Phys. Rev. Lett, 1999, 83: 4437
[19] Wang J, Wang W. Natural Struct. Biol. 1999, 6: 1033
[20] Pande V S, et al. Biophys. J., 1997, 73: 3192
[21] Pande V S, et al. Rev. Mod. Phys., 2000, 72: 259
[22] Shakhnovich E I, Gutin A M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1993, 90: 7195
[23] Micheletti C, et al. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 2237
[24] Deutsch J M, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 323
[25] Sun S, et al. Protein Eng., 1995, 8: 1205
[26] Harbury P B, et al. Science, 1993, 262: 1401
[27] Hellinga H W. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1997, 94: 10015
[28] Kamtekar S. Science, 1993, 262: 1680
[29] Curr. Opin. Struct. Biol. 1999, 9(2)
[30] Wolf Y I, et al. Mol J. Biol., 2000, 299: 879
[31] Zhang C T. Protein Eng. 1997, 10: 757
[32] Wang Z X. Protein Eng., 1998, 11: 621
[33] Dill K A. Biochemistry. 1985, 24: 1501; Lau K F. Dill K A: Macromolecules. 1989, 22: 3986
[34] Dill K A, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1993, 90: 1942
[35] Taketomi H, Ueda Y, Go N. Int. J. Pept. Protein Res. 1975, 7: 445
[36] Go N. Annu. Rev. Biophys. Bioeng., 1983, 12: 183
[37] Pande V S, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, 96: 1273
[38] Lazaidis T, Karplus M, et al. Science, 1997, 278: 1928(及其参考文献)
[39] Brooks B R, et al. Comp J. Chem. 1983, 4: 187
[40] 王骏,王炜. 物理学进展,1997, 17: 289
[41] Duan Y, et al. Science, 1998, 282: 740
[42] Munoz V, et al. Nature, 1997, 390: 196
[43] Munoz V, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1998, 95: 5872
[44] Munoz V, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, 96: 11311
[45] Guo C, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2000, 97: 10775
[46] Baker D. Nature, 2000, 405: 39
[47] Plaxco K W, et al. Mol J. Biol., 1998, 277: 985
[48] Miyazawa S, Jernigan R J. Macromolecules. 1985, 18: 534
[49] Miyazawa S, Jernigan R J. Mol J. Biol. 1996, 256: 623
[50] Wang J, Wang W. Phys. Rev. E, 2000, 61: 6981
[51] Wang J, Wang W. Phys. Rev. E, 2002, 65: 041911

第 25 章　DNA 单分子弹性理论[①]

随着单分子操纵技术的发明与发展，人们已经可以对单个生物大分子施以力或力矩，并测量它们的物理性质. DNA 单分子的力学实验表明，在分子尺度上理解生物大分子的生化过程，力与能量是同等重要的结构与功能参数.

本章在对生物单分子力学发展作一简要回顾后，将重点介绍我们在本方向所开展的几项研究结果. 25.2 节中提出用梯子模型描述双链 DNA 的外力拉伸曲线. 在这个模型中，DNA 是由许多碱基对(梯子的横杆，横杆之间存在吸引势)连接两条聚核苷酸虫链(梯子的两侧)形成的高分子结构. 利用路径积分法得出的理论曲线与实验曲线吻合得很好. 对于单链 DNA，用分立的杂化高分子链统计理论的母函数法来计算其弹性行为，可以得出与实验相符合的外力引起的解链(unzipping)相变结果. 25.3 节对于抑瘤蛋白 p53 识别 DNA 微环弹性进行分析，发现其弹性模量只是通常随机序列弹性模量的 1/3. 最后一节中，我们将对正在蓬勃兴起的生物单分子力学作一些展望.

25.1　引言——生物单分子研究和皮牛顿力学的兴起

20 世纪 90 年代以前，对细胞内生物大分子的物理、化学性质的研究，都是根据系综测量得出的，这只反映大量(bulk)分子的平均行为. 最近 10 年，这种“试管生物物理”有了革命性的进展. 运用物理学家在 80 年代发明的单分子操纵技术，如由扫描隧道显微镜

---

① 本章由中国科学院理论物理研究所欧阳钟灿、周海军、张阳撰写.

(scanning tunnel microscope，简称STM)开发出来的原子力显微镜、光镊、流场拖曳(hydrodynamic drag)和磁钳(magnetic tweezer)等，人们已经可以对单个生物大分子施以力或力矩(如磁钳)，并测量它们的物理性质(如DNA弹性和蛋白质的力学变性)及力学生化反应(如分子马达(molecular motor)).分子马达是那些能够利用化学能来做功的生物大分子的统称，包括肌球蛋白(myosin)、驱动蛋白(kinesin)、RNA聚合酶(RNA-polymerase)和拓扑异构酶(topoisomerase)等. 1993—1994年，三个小组(Block，Spudich和Yanagida)首次测量了肌球蛋白与驱动蛋白的单分子马达力信号. 1997年，Kinosita领导的小组看到了单个三磷酸腺苷酶(F1-ATPase)分子中的γ亚单元在“生物燃料分子”——三磷酸腺苷(adenosine triphosphate，简称ATP)供应下的“步进电机”式转动(即一次360°转动由三次120°转动完成，而120°转动是由90°加30°两个挡级进行的).这些单分子实验克服了以往“试管试验”的根本性弱点，能揭示出单分子静态无序(static disorder)与动态无序(dynamic disorder)，给出分子实时行为与性质的分布，避免了对系综测量苛刻的同步(synchronization)要求.利用单分子技术研究酶的催化反应，已可以把底物结合、水解或其他催化步骤区分开来，酶促变量(如催化速率)作为时间的分布函数的积分同时也给出了系综的性质.虽然大多数系综性质可由对其单分子数据求平均得到，但反之并不成立，例如DNA的解链和蛋白质的折叠不可能由系综性质得到.除了单分子操纵，单分子实时可视化(visualizing in real time)也是近几年单分子生物学的发展热点. 在细胞活体(in vivo)研究中，荧光蛋白(GFP和DsRed)的发现开辟了荧光单分子检测(fluorescence single-molecule detection)的新领域，并涉及物理光学的最新技术，如扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscope，简称SNOM)和广野显微镜(wide-field microscope)等.

生物大分子(如分子马达)的运动或转动主要靠ATP水解获

得能量. 一个 ATP 分子的水解能约 20 k_BT(这里 T 是热力学温度,$k_BT=4\times10^{-12}$ J),分子马达的移动尺度约为 10 nm,因此一个 ATP 分子的驱动力约为 5 pN. 在 DNA 解链实验中,需要打开互补碱基对的氢键,在蛋白质变性(去折叠)实验中,涉及氨基酸残基间"非共价"的键以及疏水作用,它们所需的力约为 100 pN. 蛋白质分解、DNA 和 RNA 酶切涉及断开共价键,所需的力是最强的单分子力(约 1000 pN),但这只相当于在固体晶格中压缩或拉伸 0.1 nm 距离做 1 eV 的功所需的力. 因此说,单分子生物物理学中所涉及的力是非常微弱的力,其检测的实现晚于固态物理是可以想见的.

在对 DNA 和 RNA 拉伸时,这些生物高分子的一端固定在固体表面,另一端连接在一种力传感器(force sensor)上. 这种力传感器可由原子力显微镜或光镊直接施力操纵,可能是微米大小的颗粒或悬臂(cantilever),测量其位移便可确定生物大分子所受的力. 原子力显微镜的悬臂可测量到 1 ms 内 0.1 nm 的位移及大于 10 pN 的力. 一般的原子力显微镜的玻璃微丝在体积上大于悬臂,因此时空分辨率不如后者,但其测力精度可达到 1 pN 或 0.1 pN. 光镊可测到亚秒数量级时间内 1 pN 的力与 1 nm 的位移. 由巴黎高等师范学校统计物理实验室发明的磁镊技术的力敏单元是一种磁性颗粒,因此垂直移动磁场或旋转磁场可同时对生物大分子施加力与力矩. DNA 单分子的力学实验表明,当我们在分子尺度上理解生物大分子的生化过程时,力与能量是同等重要的结构与功能参数[1]. 例如在基因调控与表达时,酶对 DNA 要施加 10^{-12} N 数量级的力才能完成其生物功能[2]. 因此,理解 DNA 单分子在外力作用下的弹性应变成为理论生物物理学的一个挑战性的课题.

25.2 DNA 单分子弹性理论

对双链 DNA(即 dsDNA)、单链 DNA(即 ssDNA)以及 RNA

二级结构，单分子力学实验的理论解释已带来一场高分子物理的革命. 生物高分子不同于传统高分子聚合物，具体表现在序列的非均匀性、序列之间相互作用的特异性以及序列高级结构引起的序列之间的“远程作用”(这里的“远程作用”不是空间意义上的远距离作用，而是由于高分子链随机弯曲使沿链相隔甚远的序列在空间变成近邻的相互作用). 这种复杂的相互作用给生物大分子的单分子力学(无论是平衡还是远离平衡)带来一些基本统计物理的新问题. 但不管怎么说，一条高分子链的自由能 $\mathscr{F}=U-TS$ 是由内能 U 与熵能 $-TS$ 组成的(这里 $S=k_B\ln\omega$ 是构型熵，ω 是构型数). 如果单分子力还不能引起共价键的破坏，则其影响的仅是熵能的改变. 显然，如果链的首末端距很小，这时链有无数构型(S 大，$\mathscr{F}$ 低)；如果首末端距增大，则构型数必定减少(在极端的直链情况下，构型只有一种)，自由能升高. 因此，用单分子力拉伸生物高分子的过程会像拉弹簧一样增加链的自由能，$-TS$ 也叫熵弹性能. 由于生物大分子序列有关的复杂性，其表现出的熵弹性已经超出 Flory 发展起来的传统高分子统计物理理论范畴，不再能被高斯链、自由连接链(free jointed chain)及虫链等模型所描述，例如双链 DNA 的单分子拉伸实验曲线在 70 pN 左右出现一个上述理论无法解释的阶跃伸长平台，其伸长量达到 B 型 DNA(沃森与克里克于 1953 年发现的 DNA 双螺旋标准构型)长度的 1.7 倍，被称为超伸展形式，即 S 型 DNA[3]. 软物质物理学倡导者、诺贝尔物理学奖得主 de Gennes 在评论朱棣文的 DNA 单分子流场拉曳实验结果时，特别以“分子的个人主义”(molecular individulism)刻画了这种“不可捉摸的弹性行为”[4].

为描述双链 DNA 在外力作用下的 B-S 结构相变，我们于 1999 年提出双链 DNA 的梯子模型[5]：DNA 是由许多碱基对(梯子的横杆)连接两条聚核苷酸虫链(梯子的两侧)形成的高分子结构，其双螺旋结构是由于碱基对的堆积作用(吸引势)形成的. 由于单个 DNA 分子从宽度上看是纳米尺度的微观客体，但从其长度

(从微米到米)看是宏观客体(如人体细胞核的染色体在 B 型中约 2 m 长,而百合花染色体则达到 20 m),因此一个分子就是一个统计系综,其力-拉伸曲线就是对 DNA 无数构型的统计平均. 如果把 DNA 的每个构型当成运动粒子的空间轨迹点,并把高分子的弧长与时间对应起来,则 DNA 高分子受外力拉伸的过程,在数学形式上,可以用类似于粒子在力场作用下的量子力学路径积分加以描述,其格林函数满足一个有趣的薛定谔方程(将时间变量换为弧长变量,普朗克常数与 k_BT 对应). 求出方程的基态波函数,并对"伸长算符"进行波函数积分,所算出的外力-拉伸曲线与实验相符[6]. 由"量子力学"波函数来描述 DNA 的结构相变是一个有深远意义的启示: 许多不可思议的基因复制过程或许可以对应着"量子激发态"的跃迁,例如右旋 DNA(B 型 DNA)到左旋 DNA(Z 型 DNA)的跃迁[7],具体的计算可概括如下.

25.2.1　双链 DNA 的拉伸[5]

以下叙述中,将 DNA 的两条糖-磷脂链简称为脊线,由氢键相连的一对核苷酸为碱基对(base pair,简称 bp);将双链 DNA 的两条脊线视为是由很多具有固定长度的刚性小棒所构成的两条不可伸长的链(虫链)组成的,每条脊线具有非常小的弯曲刚度 $\kappa = k_BTl_p$($l_p \approx 1.5$ nm 称为驻留长度). 脊线在弧长 s 处的位置矢量可表示为 $\boldsymbol{r}_i = \int_0^s \boldsymbol{e}_{t_i}(s')\mathrm{d}s'$(其中 $\boldsymbol{e}_{t_i}(i=1,2)$为第 i 条脊线在弧长 s 处的切向单位矢量). 在探讨脊线的弯曲能量(bending energy 或 curvature energy)时,可将每个碱基对看成是首末两端分别固定在两条脊线上的长度为 $2R$ 的刚性小棒,小棒的单位矢量为 $\boldsymbol{e}_b$,其方向定义为脊线 1 指向脊线 2),那么,$\boldsymbol{r}_2(s) - \boldsymbol{r}_1(s) = 2R\boldsymbol{e}_b(s)$. 在 B 型 DNA 的构型中,DNA 的碱基平面近似垂直于 DNA 的分子轴,因此可以认为连接 DNA 脊线的刚性棒在其连接点处垂直于脊线,即 $\boldsymbol{e}_{b_1} \cdot \boldsymbol{e}_{t_1} = \boldsymbol{e}_{b_2} \cdot \boldsymbol{e}_{t_2} = 0$,DNA 双链的中心轴线可定义为

$\boldsymbol{r}(s)=\boldsymbol{r}_1(s)+R\boldsymbol{e}_b(s)$，它的切向单位矢量记为 $\boldsymbol{e}_t$，也满足 $\boldsymbol{e}_t\cdot\boldsymbol{e}_b=0$. 由于 $\boldsymbol{e}_{t_1}$，$\boldsymbol{e}_{t_2}$和 $\boldsymbol{e}_t$ 都垂直于单位矢量 $\boldsymbol{e}_b$，因此它们共面，可记为 $\boldsymbol{e}_{t_1}=\boldsymbol{e}_t\cos\varphi+\boldsymbol{e}_n\sin\varphi$，$\boldsymbol{e}_{t_2}=\boldsymbol{e}_t\cos\varphi-\boldsymbol{e}_n\sin\varphi$，其中 $\boldsymbol{e}_n=\boldsymbol{e}_b\times\boldsymbol{e}_t$，$\varphi$ 称为折叠角，它的值是以单位矢量 $\boldsymbol{e}_b$ 为旋转轴由 $\boldsymbol{e}_{t_2}$到 $\boldsymbol{e}_{t_1}$的夹角的一半，取值范围是 $-\pi/2<\varphi<+\pi/2$（对于右手转动，$\varphi>0$；对于左手转动，$\varphi<0$）. 根据 $\boldsymbol{e}_{t_1}$和 $\boldsymbol{e}_{t_2}$的表达式，可得

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_b}{\mathrm{d}s}=\frac{\boldsymbol{e}_{t_2}-\boldsymbol{e}_{t_1}}{2R}=-\frac{\boldsymbol{e}_n\sin\varphi}{R},$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}s}=\frac{\boldsymbol{e}_{t_1}+\boldsymbol{e}_{t_2}}{2}=\boldsymbol{e}_t\cos\varphi.$$

两条脊线的弯曲形变能

$$E_b=\int\frac{\kappa}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_{t_1}}{\mathrm{d}s}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_{t_1}}{\mathrm{d}s}+\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_{t_2}}{\mathrm{d}s}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_{t_2}}{\mathrm{d}s}\right)\mathrm{d}s$$

可以表达为

$$E_b=\int_0^L\left[\kappa\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_t}{\mathrm{d}s}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_t}{\mathrm{d}s}+\kappa\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s}\right)^2+\frac{\kappa}{R^2}\sin^4\varphi\right]\mathrm{d}s,\qquad(25.1)$$

其中 L 是每条脊线的总长度. 上式等号右边的第二项和第三项是两脊线的折叠能，第一项是 DNA 中心轴线的弯曲能. 到目前为止，我们都是将碱基对的磷酸键视做一根定长的细棒且没有考虑其体积对 DNA 弯曲形变的影响，但实际上，碱基对形成具有一定厚度的平面盘子的构型，占据一定体积，由此产生的位阻效应会很大程度上增加 DNA 的弯曲刚度. 以后我们采用如下的假设来简化考虑碱基对的位阻效应，即以一个唯象的参数 $\kappa^*=k_BTl_p^*$（其中 $l_p^*>l_p$）来代替上式中的 κ.

除了位阻效应，对双链 DNA 而言，还存在另外一种重要的相互作用，即相邻碱基对之间的堆积相互作用. 碱基堆积作用主要来源于瞬时电偶极矩诱导的电偶极矩-电偶极矩相互作用，即范德瓦尔斯力. 这是一个短程作用，它的总效果通常可以用伦纳德-琼斯势来描述，并分为两部分——$1/r^6$ 的吸引势和 $1/r^{12}$的排斥能. 对

于连续体弹性模型，沿 DNA 链上的伦纳德-琼斯势的线密度(即碱基堆积的能量线密度)可写为

$$\rho(\varphi)=\begin{cases}(\varepsilon/r_0)[(\cos\varphi_0/\cos\varphi)^{12}-2(\cos\varphi_0/\cos\varphi)^6], & \varphi\geqslant 0,\\ \text{const.}\approx 0, & \varphi<0,\end{cases}\tag{25.2}$$

于是总的堆积能 $E_{\mathrm{LJ}}=\int_0^L\rho\mathrm{d}s$. 上式中 r_0 是 DNA 脊线上连接相邻碱基的弧长($r_0=L/N$)，φ_0 是依赖于单个 DNA 二聚体内碱基对平衡距离的一个参数，ε 表征碱基堆积势的强度. 这里我们主要考虑 DNA 的宏观属性，故可以平均的角度考虑碱基堆积势. 对所有可能的 10 种 DNA 二聚体的碱基堆积势的量子化学计算结果取平均，可得 $\varepsilon\approx 14.0k_BT$.

(25.2)式中堆积能的不对称形式保证了一条自由的双链 DNA 形成稳定的右手螺旋双螺旋结构，其折叠角 $\varphi\approx\varphi_0$. 要使 DNA 分子显著地偏离其 B 型结构，需要对每一个碱基对提供与 ε 相当的自由能. 由以上讨论可知，常温下 $\varepsilon\gg k_BT$，所以通常在生理条件下 DNA 分子的构型是很稳定的. 另外，由于堆积作用是短程效应，对距离相当敏感，因此当碱基对被拉伸偏离平衡距离少许，堆积作用将迅速减小，也就是说，堆积能提供的恢复力只能承受有限的拉伸力. 这一性质使 DNA 分子具有在必要时改变其构型以适应环境或生物功能转换的能力.

设 DNA 分子一端被固定，而另一端受到沿 $\boldsymbol{e}_{z_0}$ 方向的外力 $\boldsymbol{F}=f\boldsymbol{e}_{z_0}$，则其总能量可表达为

$$E=E_{\mathrm{b}}+E_{\mathrm{LJ}}-\int_0^L f\cos\varphi\,\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}}\cdot\boldsymbol{e}_{z_0}\mathrm{d}s.$$

描述 DNA 链配分函数的格林函数 $G(\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}},\varphi;\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}'},\varphi';s)$ 可由上式导出，并满足如下的"薛定谔方程"：

$$\frac{\partial G}{\partial s}=\left[\frac{\partial^2}{4l_{\mathrm{p}}^*\partial\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}}^2}+\frac{\partial^2}{4l_{\mathrm{p}}\partial\varphi^2}+\frac{f\cos\varphi}{k_BT}\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}}\cdot\boldsymbol{e}_{z_0}-\frac{\rho(\varphi)}{k_BT}-\frac{l_{\mathrm{p}}}{R^2}\sin^4\varphi\right]G.\tag{25.3}$$

方程(25.3)得到的本征谱是离散的. 对于长链来说,拉伸的平均长度可以通过直接对归一化基态本征波函数积分而得到:

$$\langle Z\rangle = L\iint |\Phi_0|^2 \boldsymbol{e}_t \cdot \boldsymbol{e}_{z_0} \cos\varphi \mathrm{d}t\mathrm{d}\varphi. \qquad (25.4)$$

据此所得的外力-拉伸曲线(仅包含一个可调参数)如图 25.1 所示,理论值与实验值符合得相当好.

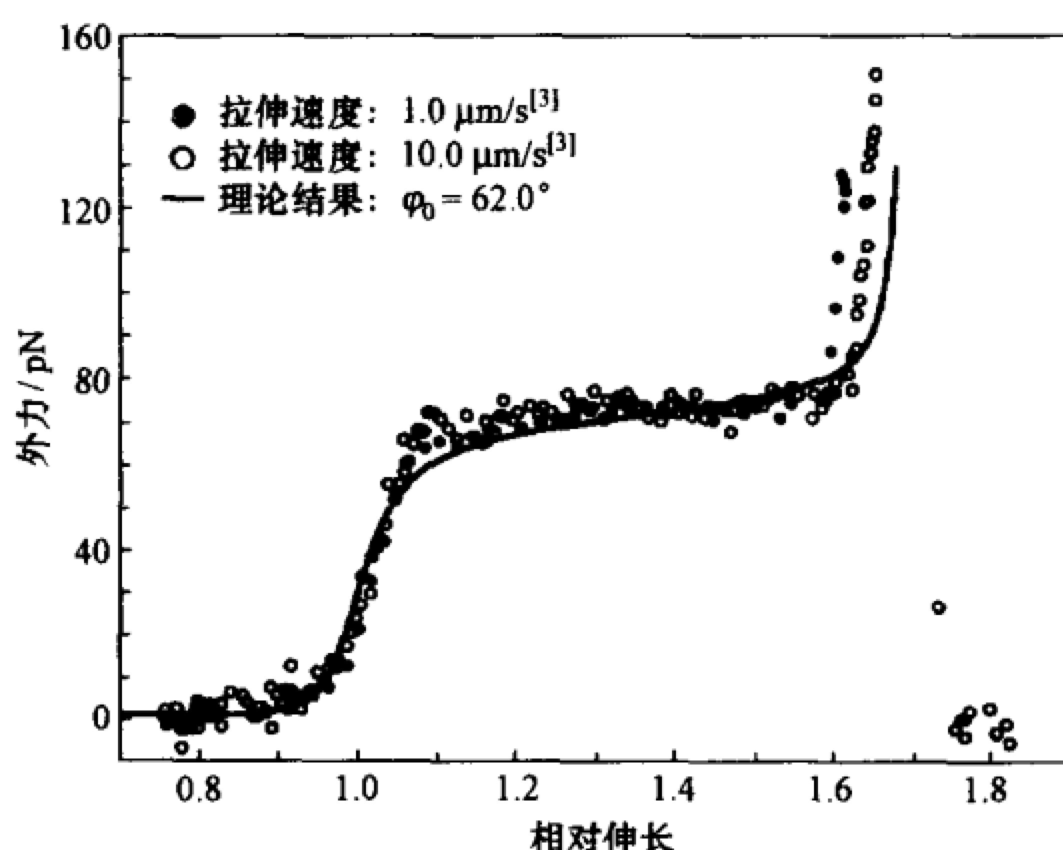


图 25.1 DNA 外力-拉伸曲线

此模型得出堆积作用导致的协作拉伸(cooperative extension)的阈值为 70 pN. 在协作拉伸开始之前,DNA 是刚性的. 计算表明在 $f=50$ pN 时 DNA 仅有 4.1%的拉伸,这表明在 DNA 链中碱基堆积强度 ε 很大. 在外力很小($f<10$ pN)的情况下,折叠角分布在 $\varphi=62.0°$附近的很小区域,折叠角的涨落可以忽略,DNA 分子可以看成一段不可伸长的虫链. $f<10$ pN 时常用的虫链模型对我们的模型是一个很好的近似理论,此时 DNA 相应的轮廓线长度为 $L\langle\cos\varphi\rangle_{f=0}$,驻留长度为 $2l_p^*\langle\cos\varphi\rangle_{f=0}$.

25.2.2 双链 DNA 的扭转

在实验上为了探测线性 DNA 分子的力学响应,有时还会在

DNA分子的末端施加一个力矩，使DNA分子形成超螺旋. 超螺旋DNA通常用连接数(linking number)Lk来刻画. 连接数是DNA分子的一条脊线相对于另一条脊线所绕的拓扑圈数，它可表示为两个几何量——缠绕数(twisting number)$\mathrm{Tw}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r})$和扭转数(或拧数，writhing number)$\mathrm{Wr}(\boldsymbol{r})$之和，即$\mathrm{Lk}=\mathrm{Tw}+\mathrm{Wr}$，其中$\mathrm{Tw}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r})$是指一条DNA脊线相对于中心轴线旋转而累积的总圈数，$\mathrm{Wr}(\boldsymbol{r})$则与DNA分子的中心轴线本身在空间的扭转情况相关. 对双链DNA，满足$\mathrm{Tw}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r})=(1/2\pi)\int \boldsymbol{e}_{\mathrm{t}}\times(-\boldsymbol{e}_{\mathrm{b}})\cdot \mathrm{d}(-\boldsymbol{e}_{\mathrm{b}})=(1/2\pi)\int \mathrm{d}s\cdot\sin\varphi/R$，$\mathrm{Wr}(\boldsymbol{r})$可以表示为中心轴线的高斯积分：

$$\mathrm{Wr}=\frac{1}{4\pi}\iint \mathrm{d}s\mathrm{d}s'\cdot\frac{\partial_s \boldsymbol{r}(s)\times\partial_{s'}\boldsymbol{r}(s')\cdot[\boldsymbol{r}(s)-\boldsymbol{r}(s')]}{|\boldsymbol{r}(s)-\boldsymbol{r}(s')|^3}. \tag{25.5}$$

设平衡状态下的连接数为Lk_0，并定义超螺旋度$\sigma=(\mathrm{Lk}-\mathrm{Lk}_0)/\mathrm{Lk}_0$，假定一个力矩$\Gamma$作用于双链DNA上，则其总能量可以表示为$E=E_{\mathrm{b}}+E_{\mathrm{LJ}}-f\int\cos\varphi\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}}\cdot\boldsymbol{e}_{z_0}\mathrm{d}s-2\pi\Gamma\mathrm{Lk}$. 对于高度伸长的双链DNA分子而言，DNA分子的中心轴线$\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}}$只能够以外力方向为中心在其附近作微小的涨落，可近似得到

$$\mathrm{Wr}(\boldsymbol{r})\approx\frac{1}{4\pi}\int\left[t_x\frac{\mathrm{d}t_y}{\mathrm{d}s}-t_y\frac{\mathrm{d}t_x}{\mathrm{d}s}\right]\mathrm{d}s,$$

这里t_x和t_y分别是DNA分子的切向矢量在垂直于$\boldsymbol{e}_{z_0}$的平面内两个任意固定的正交方向的投影. 对应于哈密顿量H的超螺旋双链DNA，格林函数方程可表达为

$$\frac{\partial G}{\partial s}=\Big[\frac{\partial^2}{4l_{\mathrm{p}}^*\partial\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}}^2}+\frac{\partial^2}{4l_{\mathrm{p}}\partial\varphi^2}+\frac{f\cos\varphi}{k_{\mathrm{B}}T}\boldsymbol{e}_{\mathrm{t}}\cdot\boldsymbol{e}_{z_0}-\frac{\rho(\varphi)}{k_{\mathrm{B}}T}-\frac{l_{\mathrm{p}}}{R^2}\sin^4\varphi$$
$$+\frac{\Gamma}{Rk_{\mathrm{B}}T}\sin\varphi-\frac{\Gamma}{4k_{\mathrm{B}}Tl_{\mathrm{p}}^*}\frac{\partial}{\partial\phi}+\frac{\Gamma^2}{16l_{\mathrm{p}}^*(k_{\mathrm{B}}T)^2}\sin^2\theta\Big]G. \tag{25.6}$$

方程(25.6)可刻画扭矩作用下的拉伸过程以及由右旋的B型DNA到左旋的Z型DNA的结构相变.

在双链模型进展的基础上，我们从2000年起对力作用下的

DNA 单链-发夹结构相变展开了研究,这涉及 DNA 基因复制与调控的结构相变过程. 这时的链是非均匀的(即单链和双链混合,图 25.2),DNA 的每对碱基都可以处在未分离(发夹)态或打开(单链)态,即 DNA 可视为两种单元组成的杂化高分子链,因此不能用处理双链的连续路径积分格林函数的方法描述. 我们转而用描述分立的杂化高分子链统计理论的母函数法[8]来计算非均匀结构的单链 DNA 弹性行为,得出与实验符合的外力引起的解链相变结果(图 25.3)[9]. 具体理论要点如下:

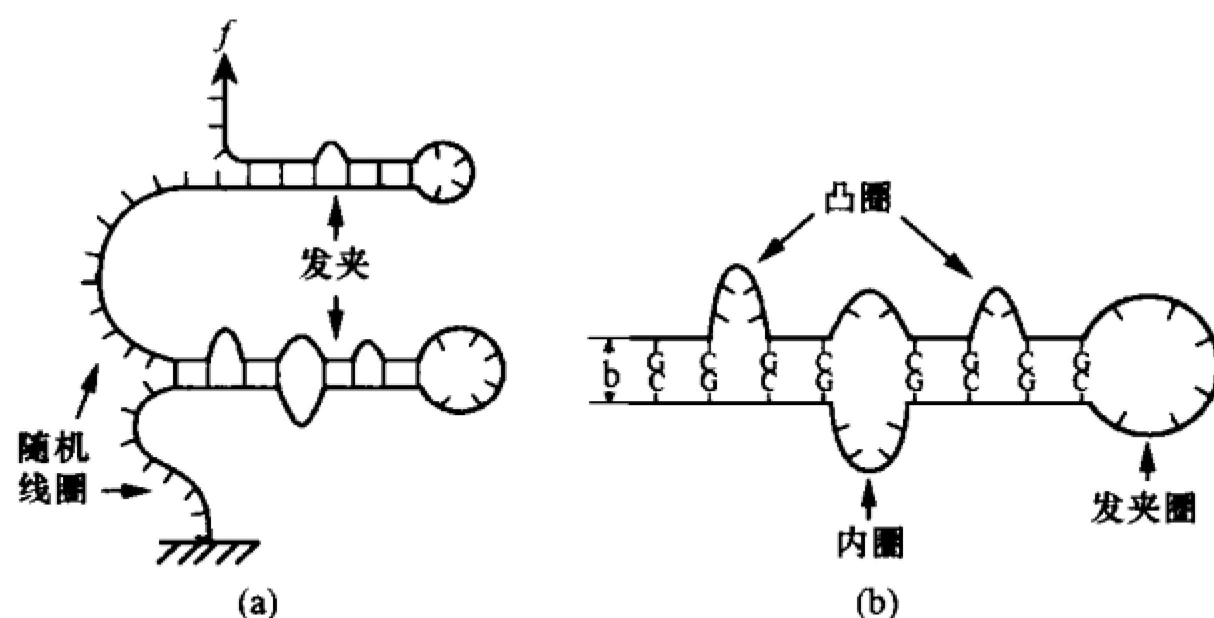


图 25.2　DNA 单链-发夹结构示意图

(a) 单链拉伸;(b) 发夹结构.

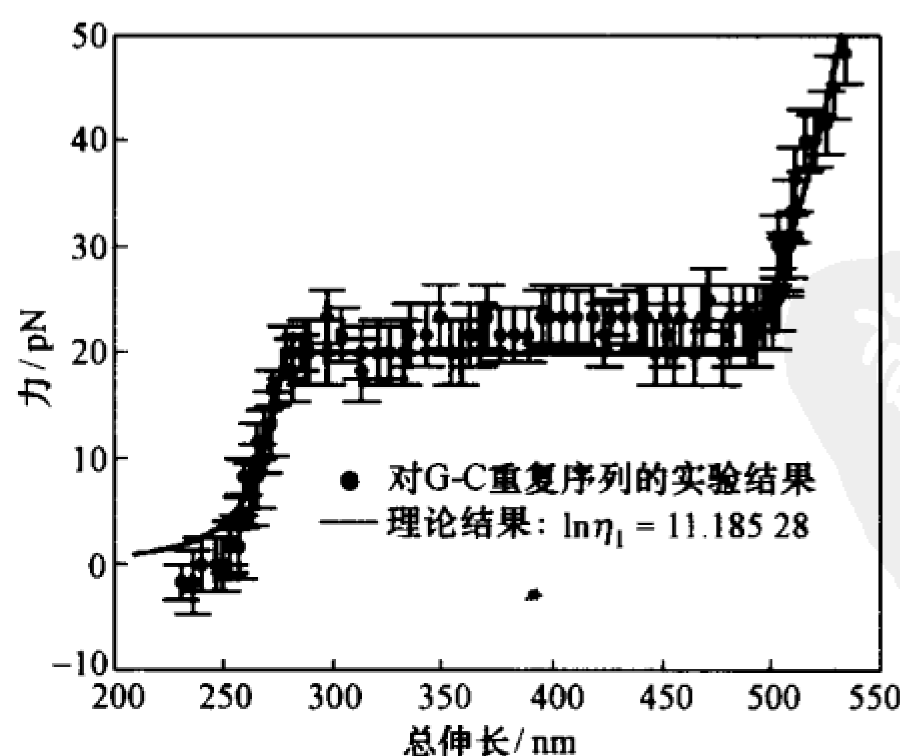


图 25.3　DNA 单链力-拉伸曲线

单链 DNA 的一个碱基可以和链上的另一个碱基形成一个碱基对. 在高浓度电解质的环境中形成这种碱基对的可能性很大,即单链 DNA 通常处于发夹态,需要一定的外力才能使其从发夹态转变成单链柔性态. 在这里我们主要讨论堆积相互作用对这种转变的影响.

考虑一个由 N 个小球(碱基)构成的高聚物链(依次标记为 1, 2,…, N),任意两个相邻的碱基 i 和 $i+1$ 之间由一个弹性棒连接,其平衡长度为 b,可能的变化为 $l(l\ll b)$. 如果任意两个碱基 i 和 j 的相对距离 $|\boldsymbol{r}_{ij}|$ 小于 a,则存在一个成对势能 $V_{\text{pair}}^{i,j}(\boldsymbol{r}_{ij})$. 假定两个最近的邻碱基对$(i,j)$与$(i+1,j-1)$之间存在一个额外的堆积相互作用 $J_{i,i+1}^{j,j-1}(\boldsymbol{r}_{ij},\boldsymbol{r}_{i+1,j-1})$. 只考虑碱基对的二级结构: (1) 每个单元可以处于未配对状态,或者与另外一个核酸单元形成碱基对结构; (2) 如果 i 与 $j(i<j)$和 k 与 $l(k<l)$分别成对,则 $i<j<k<l$ 或 $i<k<l<j$. 于是,配分函数可以通过迭代算法计算. 根据以上相互作用,可以写出首末端分别为 i 和 j 且距离为 $\boldsymbol{r}_{ij}$的多核苷酸片段的统计权重 $Z_i^j(\boldsymbol{r})$以及单链 DNA 中第 i 个和第 j 个碱基形成一个碱基对的统计权重表达式. 由于这两个式子相当复杂,这里不再具体给出,有兴趣的读者,请参阅文献[9].

假设高聚物链是均匀的,则在 $Z_j^i(\boldsymbol{r})$的表达式中,堆积势能 J 成为常数. 引入配分函数 $Z_n(\boldsymbol{r})$的母函数积分变换式 $\Xi(\zeta,\boldsymbol{p})=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\cdot\left(\sum_{N=0}^{\infty}Z_N(\boldsymbol{r})\zeta^N\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}$. 当有外力 $\boldsymbol{F}$ 作用于单链 DNA 上时,可以计算出总的配分函数为

$$Z_N^F=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\cdot Z_N(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\beta\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{25.7}$$

对该式作拉普拉斯变换,可得出受力 DNA 单链配分函数的母函数 $\sum_{N=0}^{\infty}Z_N^F\zeta^N=\Xi(\zeta,-\mathrm{i}\beta\boldsymbol{F})$. $\Xi(\zeta,-\mathrm{i}\beta\boldsymbol{F})$的最小正奇点与单链 DNA 的自由能密度相关,它的一个极点由下式确定:

$$D(\zeta_{\text{pole}}) = [\beta Fb/\text{sh}(\beta Fb)]e^{-\beta^2F^2l^2/2}. \tag{25.8}$$

$D(\zeta)$与发夹态统计权重的拉普拉斯变换相关,并且具有有限的收敛半径.由这些关系,我们可以证明存在一个临界的碱基对相互作用势 J_{cr},使得当 $J>J_{cr}$ 时双链 DNA 到单链 DNA 的转变是一级相变,当 $J<J_{cr}$时双链 DNA 到单链 DNA 的转变是连续的.

为更接近于生物实验,我们进一步把溶液离子浓度、德拜-休客尔静电势引入 DNA 弹性自由能,利用蒙特卡罗方法模拟获得 DNA 分子的熔解(双链分离)相变依赖于离子浓度的定量模型[10].这个模型已为法、美实验工作者应用于分析他们的实验[11].

25.3 肿瘤抑制蛋白 p53 识别序列 DNA 微环弹性

DNA 单分子弹性力学的研究不仅单纯地描述这类系统的复杂熵弹性行为,而且要深入探讨其在生物功能中的作用,主要是 DNA 与蛋白质的相互作用.一个典型的例子是 1993 年的年度分子抑癌蛋白质 p53 对细胞生命周期的调控.当生物体的细胞受到可破坏其 DNA 分子的病毒入侵时,p53 蛋白就被激活.被激活的 p53 蛋白能识别超过几十种不同 DNA 的反应单元并捆扎到它们上面,使这些反应单元出现局域的大形变,导致受损染色体的再分裂过程终止,以确保被病毒改变了的信息不会被传递和放大.实验表明,p53 和 DNA 结合的亲和度(特别是其结合专一性)主要由相应 DNA 序列的可形变性决定,而不是由序列本身决定.把 p53 捆扎到 DNA 序列上,会在这些反应单元上产生很大的弯曲形变,所以这些特定的反应单元必须是非常柔软的.深入了解这种识别与捆扎的物理化学机理一直是一个具有挑战性的问题.美国亚里桑那州立大学的实验工作者把这些有关序列用 T4 DNA 连接酶催化链接,反应形成形状各异、长度为几百个碱基对的微环,然后用原子力显微镜观测其构型.1997 年,他们发现有一类序列

(Atrac)的微环呈平面多边形(kink)变化. 我们所在的研究组在国际上首次用单分子弹性分析了这种现象[12],引起对方的兴趣. 随后他们通过因特网寄来 125 个另一类序列(Wafl)构成的、168 个碱基对长的微环的构型实验测量数据包,要求我们作理论分析. 这些构型呈现复杂的非平面弯翘变化. 我们的理论工作分为两部分:第一,算出这 125 个微环在几何上可分为两类,其平均扭曲数分别为 0.109±0.01 和−0.098±0.011;第二,从单分子的两项弹性能(弯曲能与缠绕能)出发,计算出平衡翘曲构型的平均扭曲数与上述观察数据符合得很好,而且发现 Wafl 的弹性模量只是通常随机序列弹性模量的 1/3. 这种由序列变异引起的柔软性是 p53 可以识别并绑上变异位点而阻止致癌染色体分裂的物理机制. 这一结果得到亚里桑那州立大学实验同行的赞同,合作撰写论文正式发表[13]. 本工作的理论基础叙述如下:

微环中的弯翘度(degree of puckering)可以用两个特征量来描述:形成系数(aspect ratio)σ 和扭转数 Wr. 我们定义一个 3×3 阶的对称张量 $\boldsymbol{\tau}$:

$$\tau_{ij} = \frac{3\int_0^L (r_i(s) - r_i^0)(r_j(s) - r_j^0)\mathrm{d}s}{\int_0^L |\boldsymbol{r}(s) - \boldsymbol{r}^0|^2 \mathrm{d}s}, \quad i,j = 1,2,3, \tag{25.9}$$

其中 $\boldsymbol{r}(s)$ 为描述 DNA 微环上弧长为 s 处的位置矢量,$\boldsymbol{r}^0 = \int_0^L \boldsymbol{r}(s)\mathrm{d}s/L$ 是总长度为 L 的微环的质心位置,$r_i(s)$ 是 $\boldsymbol{r}(s)$ 在第 i 个坐标轴上的投影. 我们总是可以找到三个相互正交的方向(称为 DNA 微环的主轴)使张量 $\boldsymbol{\tau}$ 在此坐标系下是对角的,其对应的三个本征值分别是 T_1,T_2 和 T_3(满足 $0 \leqslant T_1 \leqslant T_2 \leqslant T_3$ 且 $T_1 + T_2 + T_3 = 3$). 形成系数可以定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{T_3}{T_1 + T_2}}. \tag{25.10}$$

它代表 DNA 分子沿其最长的主轴(相应于本征值 T_3)方向的平均投影与垂直于此轴方向的平均投影的比值,以描述 DNA 微环偏离圆形的程度. 对于平面圆形 DNA 构型,有 $\sigma=1$.

DNA 微环脱离平面构型的程度(弯翘度)可用扭转数

$$\mathrm{Wr}=\frac{1}{4\pi}\oiint\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}(s)\times\mathrm{d}\boldsymbol{r}(s')\cdot[\boldsymbol{r}(s)-\boldsymbol{r}(s')]}{|\boldsymbol{r}(s)-\boldsymbol{r}(s')|^3}\qquad(25.11)$$

来表征. 对于平面 DNA 微环,满足 $\mathrm{Wr}=0$. 如果一个 DNA 微环构型对应的扭转数是正数,则称为正向扭转;反之称为负向扭转.

将 DNA 微环视做一根闭合的弯曲小棒,其弯曲和扭转刚度系数分别为 B 和 C,固有的缠绕率为 ω_0. 定义一个沿 DNA 分子中心轴线的活动坐标系,其沿坐标轴的单位矢量分别为 $\boldsymbol{e}_1(s)$,$\boldsymbol{e}_2(s)$ 和 $\boldsymbol{e}_3(s)$(其中 $\boldsymbol{e}_3=\mathrm{d}\boldsymbol{r}/\mathrm{d}s$ 和 DNA 中心轴线的切向单位矢量 $\boldsymbol{e}_t$ 重合,$\boldsymbol{e}_1\times\boldsymbol{e}_2=\boldsymbol{e}_3$). 在这里,我们特别选定一组 $\boldsymbol{e}_1$ 和 $\boldsymbol{e}_2$,使得 $\boldsymbol{e}_1$ 是由 DNA 中心轴线指向脊线并且垂直于中心轴线的单位矢量. 为了方便,引入欧拉角 θ,φ 和 ψ,将上述单位矢量分别表示为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{e}_1&=[\cos\phi\cos\psi-\sin\phi\sin\psi\cos\theta,\sin\theta\cos\psi\\&\quad+\cos\phi\sin\psi\cos\theta,\sin\psi\sin\theta],\\\boldsymbol{e}_2&=[-\cos\phi\sin\psi-\sin\phi\cos\psi\cos\theta,-\sin\phi\sin\psi\\&\quad+\cos\phi\cos\psi\cos\theta,\cos\psi\sin\theta],\\\boldsymbol{e}_3&=[\sin\phi\sin\theta,-\cos\phi\sin\theta,\cos\theta].\end{aligned}$$

根据胡克定理可得 DNA 分子的形变能量(deformation energy)ε,它可以分解为两个独立的部分——弯曲能量 ε_B 和缠绕能量(twisting energy)ε_T 之和,即 $\varepsilon=\varepsilon_\mathrm{B}+\varepsilon_\mathrm{T}$. 弯曲能量只与 DNA 分子的中心轴线有关,且假设其正比于弯曲曲率的平方:

$$\varepsilon_\mathrm{B}=\frac{B}{2}\int_0^L\left|\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_3}{\mathrm{d}s}\right|^2\mathrm{d}s=\frac{B}{2}\int_0^L(\dot{\phi}^2\sin^2\theta+\dot{\theta}^2)\mathrm{d}s.\qquad(25.12)$$

缠绕能量只与缠绕特征线相对于中心轴线的缠绕方式有关,其表达式为

$$\varepsilon_T = \frac{C}{2}\int_0^L\left(\boldsymbol{e}_3 \times \boldsymbol{e}_1 \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_1}{\mathrm{d}s} - \omega_0\right)^2 \mathrm{d}s = \frac{C}{2}\int_0^L(\dot{\phi}\cos\theta + \dot{\psi} - \omega_0)^2 \mathrm{d}s, \tag{25.13}$$

这里上标"·"表示对弧长 s 求导，ω_0 是中心轴线的自发扭率.

在解释 DNA 微环的弯翘现象时，双链 DNA 的连接数 ΔLk 可以表示为中心轴线的扭转数 Wr 和旋转特征线绕中心轴线转动积累的缠绕数 ΔTw 之和，即 ΔLk = Wr + ΔTw. 这样，考虑到 DNA 微环的连接数是固定不变的这一事实，就导致弯曲与缠绕形变的耦合. 由于这种耦合，当连接数不为零时就有可能导致 DNA 微环自由能极小值对应的构型不再是平面圆构型，我们认为这就是 DNA 微环产生弯翘的内在原因.

缠绕数可以表示为

$$\mathrm{Tw} = \frac{1}{2\pi}\int_0^L \boldsymbol{e}_3 \times \boldsymbol{e}_1 \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{e}_1}{\mathrm{d}s}\mathrm{d}s = \frac{1}{2\pi}\int_0^L(\dot{\phi}\cos\theta + \dot{\psi})\mathrm{d}s. \tag{25.14}$$

对于轻微的弯翘，其扭转数可以表达为

$$\begin{aligned}\mathrm{Wr} &= \frac{1}{2\pi}\int_0^L \frac{\boldsymbol{e}_{t_0} \times \boldsymbol{e}_3 \cdot (\boldsymbol{e}_{t_0} + \boldsymbol{e}_3)}{1 + \boldsymbol{e}_{t_0} \cdot \boldsymbol{e}_3}\mathrm{d}s \\ &= -\frac{1}{2\pi}\int_0^L \frac{\lambda\cos\theta + \dot{\phi}\sin\theta\cos\theta\cos(\phi - \lambda s) + \dot{\theta}\sin(\phi - \lambda s)}{1 + \sin\theta\cos(\phi - \lambda s)}\mathrm{d}s,\end{aligned} \tag{25.15}$$

其中 $\lambda = 2\pi/L$ 是平面 DNA 微环的曲率，$\boldsymbol{e}_{t_0} = [\sin\lambda s, -\cos\lambda s, 0]$是未形变的平面 DNA 微环的切向单位矢量.

由于处于稳态的 DNA 微环具有最小的总形变能，对一个给定的连接数变化 $\Delta\mathrm{Lk} = \mathrm{Lk} - \mathrm{Lk}_0$，$\mathrm{Lk}_0 = \omega_0 L/2\pi$ 是松弛 DNA 微环的平衡连接数，通过弹性能的极小化确定的稳定构型 $\boldsymbol{r}(s)$用列矢量形式表示出来：

$$\boldsymbol{r}(s) = \int_0^s \boldsymbol{e}_3(s')\mathrm{d}s'$$

$$= \begin{pmatrix} \int_0^s (v\cos 2\pi s'/L + \sqrt{1-v^2}\sin 2\pi s'/L)\sqrt{1-u^2}\mathrm{d}s' \\ \int_0^s (-\sqrt{1-v^2}\cos 2\pi s'/L + v\sin 2\pi s'/L)\sqrt{1-u^2}\mathrm{d}s' \\ \int_0^s u\mathrm{d}s' \end{pmatrix} \tag{25.16}$$

其中

$$\begin{cases} u = \left(m^2 - \dfrac{1}{4}\right)^{-\frac{1}{4}} |\mathrm{Wr}|^{\frac{1}{2}} \sin(4m\pi s/L), \\ v = \pm\left(1 - \dfrac{1}{4}m^2\right)^{\frac{1}{4}} m^{-\frac{1}{2}} |\mathrm{Wr}|^{\frac{1}{2}} \cos(4m\pi s/L) \end{cases}$$

$$(m = 1, 2, \cdots), \tag{25.17}$$

±号分别对应于正向或负向扭曲构型. 于是,稳定构型的扭转数和总的形变能的表达式就分别成为

$$\mathrm{Wr} = \Delta\mathrm{Lk} - \mathrm{sgn}\left(\mathrm{Wr}\sqrt{4m^2-1}\,\frac{B}{C}\right), \tag{25.18}$$

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2}{L}\left[B + 2B\sqrt{4m^2-1}\,|\mathrm{Wr}| + C(\Delta\mathrm{Lk} - \mathrm{Wr})^2\right]. \tag{25.19}$$

上面的扭转数(25.18)式暗示,只有当 $|\Delta\mathrm{Lk}| > \sqrt{3}\,B/C$ 时,平面 DNA 微环构型才有可能失去稳定. 当此阈值条件满足但是 $\Delta\mathrm{Lk}$ 仍然较小时,由上述方程(25.16)～(25.18)决定的 $m=1$ 的形变模式是最突出的,因为它对应的形变能量最低.

得到(25.16)～(25.19)式的详细计算过程如下: 在限制连接数变化的情况下,DNA 微环的稳定构型可以通过(25.12)和(25.13)式所描述的形变能取极小值来确定. 从(25.12)和(25.15)式可知,扭转数 Wr 和弯曲能 ε_B 仅仅依赖于中心轴线的 $\boldsymbol{e}_3$. 为了获得最小形变能,我们首先在扭转数确定的情况下考查弯曲能量和缠绕能量的最小值,然后再考查它们对扭转数的最小值. 在给定连

接数和扭转数的情况下，最小缠绕能很容易得出，其表达式为

$$\epsilon_T(\mathrm{Wr}) = \frac{2\pi^2 C}{L}(\Delta\mathrm{Lk} - \mathrm{Wr})^2. \tag{25.20}$$

为了得到最小的弯曲能，我们作如下的微扰展开：

$$\begin{cases} \cos\theta(s) = \sum_{m=1}^{\infty}(a_m\sin 2m\lambda s + b_m\cos 2m\lambda s), \\ \sin(\phi(s) - \lambda s) = \sum_{m=1}^{\infty}(c_m\sin 2m\lambda s + d_m\cos 2m\lambda s), \end{cases} \tag{25.21}$$

其中展开系数 $a_m, b_m, c_m, d_m \ll 1$. 为了保证闭合条件 $\int_0^L \boldsymbol{e}_3(s)\mathrm{d}s = \boldsymbol{0}$，在上面的展开式中只考虑了偶数形变的模式. 展开到二阶小量，(25.15)和(25.12)式分别成为

$$\mathrm{Wr} = \sum_{m=1}^{\infty} m(a_m d_m - b_m c_m), \tag{25.22}$$

$$\epsilon_B = \frac{2\pi B}{L} + \sum_{m=1}^{\infty}\frac{\pi B^2}{L}[(4m^2-1)a_m^2 + (4m^2-1)b_m^2 + 4m^2 c_m^2 + 4m^2 d_m^2]. \tag{25.23}$$

在(25.22)式的约束下，(25.23)式的极小值为

$$\epsilon_B(\mathrm{Wr}) = \frac{2\pi^2 B}{L} + \frac{4\pi^2 B}{L}\sum_{m=1}^{\infty}\sqrt{4m^2-1}\,|\mathrm{Wr}|. \tag{25.24}$$

相应的稳定构型对应于

$$\begin{cases} \cos\theta = u_0\sin(2m\lambda s + \theta_0), \\ \sin(\phi - \lambda s) = \pm\dfrac{\sqrt{4m^2-1}}{2m}u_0\cos(2m\lambda s + \theta_0) \end{cases} \quad (m = 1, 2, \cdots), \tag{25.25}$$

其中 θ_0 是任意常数，形变幅度 u_0 由扭曲数通过如下方程：

$$\mathrm{Wr} = \pm\frac{\sqrt{4m^2-1}}{2}u_0^2 \tag{25.26}$$

决定.

这样,通过形变能(即(25.20)与(25.24)式之和)极小值对扭转数的关系,我们就获得了前述DNA微环的极小形变能及其所对应的稳定构型(即(25.16)~(25.19)式).

25.4 几点展望

本章所介绍的内容只涉及双链DNA和单链DNA的单分子力学.实际上,单分子力学方法现在已被应用到DNA和蛋白质相互作用的研究中.例如,对加力DNA在聚合酶作用下的转录效率的测量表明,力对DNA与聚合酶的相互作用有很大影响:转录效率在力的大小为4~20 pN时随力的增加而增加;但在作用力大于20 pN时,反而随力的增加而递减,其相互作用的理论描述涉及化学反应与力的关系,这一问题是以前的生物化学理论所不能回答的.单分子力学的另一个热门方向是分子马达的单分子测量及其理论研究,这里同样涉及如何刻画单个分子化学反应到力与位移的转变.传统的化学反应只是用能量转换(标量转变)来描述,而分子马达是由ATP→ADP+PI的化学反应所引起的分子的空间位移或转动,这就需要研究化学能引起的分子构型的有向转变.这也是一个极高挑战性的理论问题.

参考文献

[1] Allemand J F, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1998, 95: 1415; Beyer M, et al. Science, 1999, 283: 1727

[2] Hegner M, Smith S B, Bustamante C. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, 96: 10109; Léger J F, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1998, 95: 12295; Wang M D, et al. Science, 1998, 282: 902; Yin H, et al. Science, 1995, 270: 1653

[3] Cluzel P, et al. Science, 1996, 271: 792; Smith S B, Cui Y, Bustamante C. Science, 1996, 271: 796

[4] de Gennes P G. Science, 1997, 276: 1999

[5] Zhou H J, Zhang Y, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 4560; Phys. Rev. E, 2000, 62: 1045; Zhang Y, Zhou H J, Ou-Yang Z C. Biophys J., 2000, 78: 1

[6] Clausen-Schaumann H, et al. Curr. Opin. Chem. Biol., 2000, 4: 524; Krautbauer R, Clausen-Schaunmann H, Gaub E. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 3912

[7] Zhou H, Ou-Yang Z C. Mod. Phys. Lett. B, 1999, 13: 999

[8] Lifson S. J. Chem. Phys., 1964, 40: 3705

[9] Zhou H, Zhang Y, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 356; Zhou H, Zhang Y. J. Chem. Phys., 2001, 114: 8694

[10] Zhang Y, Zhou H, Ou-Yang Z C. Biophys J., 2001, 81: 1133

[11] Dssinges M N, et al. Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 248102

[12] Zhao W, Zhou H, Ou-Yang Z C. Phys. Rev. E, 1998, 58: 8040

[13] Zhou H, et al. J. Mol. Biol., 2001, 306: 227

第 26 章　颗粒物质物理学导论[①]

26.1　引　　言

颗粒物质在自然界、日常生活及生产技术中普遍存在(例如自然界中的沙石、土壤、浮冰、积雪,日常生活中的粮食、糖、盐等).生产和技术中的煤炭、矿石、建材以及不少药品和化工品也是颗粒物质.很多其他离散态物质体系(例如散装货物输送、地球板块运动及公路上车辆的流动等)也常作为颗粒体系来处理.可以说,颗粒物质是地球上存在最多、最为人们所熟悉的物质类型之一.

我们这里所讨论的颗粒物质一般指由尺寸大于 1 μm 的颗粒组成的宏观体系.当颗粒尺度小于 1 μm 时,热运动(即布朗运动)会有重要的影响.若颗粒尺度更小,微观相互作用将会起主要作用,因此这些小尺度颗粒的运动规律与宏观颗粒不同.对于宏观颗粒,经典力学可以精确给出单个颗粒运动状态的解,然而大量颗粒组成的体系具有特别的性质和运动规律.颗粒物质静止时类似于固体,流动时则类似于液体或气体.向地板上撒一筒沙子,沙粒并不会像水那样平铺在地板上,处于势能最小状态,而是根据抛洒方式及过程的不同形成不同的堆积形态,即有许多亚稳态.若将支撑一个沙堆的地板慢慢倾斜,沙子会发生流动,然而这种流动只发生沙堆表面的几层,如果在沙堆上继续添加沙粒或施加扰动,超过某一临界状态,就会引起沙堆崩塌.拿一块石子扔向沙堆,石子不会像撞在固体表面那样反弹,而是将其动能完全耗散在沙堆中.向一

---

① 本章由中国科学院物理研究所陆坤权和中国科学院理论物理研究所刘寄星撰写.本章主要内容曾在《物理》杂志(物理,2004,33(9);33(10))刊登.

个容器内填充颗粒，颗粒对容器底部施加的压强一开始随颗粒填充高度的增加而加大，但到一定高度后会趋于某一饱和值，称之为“粮仓效应”. 颗粒有成拱的特性，颗粒物质中的力通过不均匀力链的传递，不像固体和液体中的应力会均匀分布. 振动会引起不同大小和质量的颗粒分离，也可在颗粒体系表面形成各种斑图. 颗粒流动中的稀疏流、密集流和堵塞等行为不同于一般的流体运动. 颗粒物质的状态有时很稳定，而在有些情况下会因极小的作用而改变（如发生崩塌）. 所有这些表明，颗粒物质是不同于固体、液体和气体的一种特殊的物质形态，它具有丰富的现象和不同于固、液、气态物质的独特的运动规律.

目前我们对颗粒物质的运动规律及其物理本质的认识还很不深入，即使对静态颗粒物质，也不能给出恰当表述其状态的方程，因此只能对颗粒物质的基本特征给予一般性的描述. 不同于原子或分子之间的作用，颗粒间的作用主要是摩擦力以及碰撞，对单个颗粒本身的物理性质不敏感. 若用硬球来表示颗粒，任意堆积的颗粒结构呈无序状态. 由于我们讨论的颗粒尺度 d 较大，其势能 mgd 比 k_BT 大 10^{12}倍以上，因而温度所引起的作用在颗粒体系的描述中可忽略不计. 颗粒体系为能量耗散体系，外界的作用或颗粒的运动能量会通过与其他颗粒的摩擦、碰撞而耗散. 外加转动与振动会使容器中不同大小的颗粒分离开来，而不是像一般热力学系统中那样趋于混合均匀的平衡状态. 颗粒粒子相当于处在 $k_BT=0$ 的状态，没有外力作用时，系统的结构形态不会按热平衡规律改变，因此颗粒物质的行为一般不能用通常解释固体和流体的理论给予解答.

颗粒物质的一些独特性质早为人们发现，开展对颗粒物质的研究已有很长的历史. 沙漏作为计时器比水漏更简便、准确，就是利用了沙从孔中流出的速度不像水流那样随压强改变的特性. 通过簸箕的颠、摇、晃把沙粒、谷皮等杂质从米中分离出来，则是利用外加振动实现颗粒分聚（segregation）的常见例子. 这一现象的发

现相当久远，我国至少在南朝(412—589)就有“簸之扬之，糠秕在前.洮之汰之，砂砾在后”(《世说新语》)的说法了.文艺复兴后的几个世纪以来，不少著名科学家研究过颗粒物质.库仑[1]最早提出沙堆倾斜角度与摩擦系数的关系，他关于固体摩擦问题的表述至今还被反复提及.法拉第(1831)发现振动使颗粒形成对流而堆积起来[2].雷诺(1885)指出[3]，如果颗粒紧密堆积在一个弹性袋中，任何外加作用都会使颗粒体积增大，称之为雷诺加压膨胀原理.英国科学家 Roberts(1884)首先注意到前面提到的“粮仓效应”，德国工程师 Janssen(1895)提出一个模型[4]对此进行解释，直到现在仍被普遍接受(后面我们将简述这一模型).

尽管工业、工程及技术界一直以应用为目标，对颗粒物质的生产、加工和输送等进行了长时间的研究，但物理学家对其研究兴趣的兴起还是近十多年的事.颗粒物质不但广泛存在，而且与工业技术和人们生活密切相关.全世界谷物及其他各种颗粒物的年产量数以百亿吨计，其中包括煤、矿石、水泥建材、砂子与碎石等低附加值材料以及高附加值的食品、工业原料、药品和化妆品等，这些物质的生产、运输、加工及储存每年消耗地球上约10%的能量.一方面，对颗粒物质的深入认识将会为全球工业与经济的发展带来极大收益.为防治泥石流、雪崩、浮冰、滑坡、沙漠化和地震等自然灾害，也必须了解颗粒物质的运动规律；公路交通流问题也与颗粒流规律密切相关.这些都是颗粒物质本身的重要性.另一方面，颗粒物质具有许多不同于其他物质的奇特性质，其基本规律远没有被认识清楚，因此吸引了物理学家的兴趣，成为活跃的研究领域.

近年来人们虽开展了关于颗粒物质的多方面的实验和模拟计算，获得许多有意义的结果，但对其运动规律的认识还很肤浅，描述颗粒物质的基本理论尚未建立.有关颗粒物质的一些最基本的问题还在困扰人们.

关于对颗粒物质的认识，著名理论物理学家 de Gennes 和 Kadanoff 作了评述.de Gennes[5]认为，这一领域中的几乎每一件

事都尚待理解，目前的认识程度只相当于20世纪30年代固体物理的水平. Kadanoff[6]则表示，不能用普通流体力学方程描述颗粒物质，它的丰富奇特行为没有得到很好的理解.

颗粒物质是一类复杂体系.研究颗粒物质不仅有重要的应用背景，对其状态和运动规律的深入认识也将促进物理学的新发展.本章将对颗粒物质的一些主要特性(如颗粒物质的静态性质、振动行为、流动特性等)作简要概述，其中也包括一些我们的新近研究结果.对颗粒物质研究更深入的了解，可参看有关专著[7]和相关文献.

26.2　颗粒物质的静态性质

26.2.1　颗粒的堆积密度和挤压膨胀

我们知道，液体与固体不同的主要特征之一是任何切变应力都会引起液体的流动.重力及颗粒之间的摩擦力能使一堆颗粒保持某种形态，承受一定的应力而不发生屈服和运动.静止颗粒堆的这种性质与固体很相似，然而在某些情况下，一个很小的力就能使颗粒堆产生流动甚至崩塌，这又类似于液体.对于固体和液体，当温度和压力确定时，密度是确定的，而颗粒的堆积密度则不确定，与堆积方式和历史有关.尺寸相近的颗粒的堆积密度(或称体积分数)约在0.56～0.64的范围内.若颗粒的大小不同，堆积密度会更大.相同尺寸的颗粒物质的无序堆积密度低于六方(或有序面心)密堆积时的堆积密度0.74，而高于简单立方(simple cubic，简称sc)的堆积密度0.52.

对堆积的颗粒施加一作用(如敲击存放颗粒的容器)，颗粒密度会发生改变，变大还是变小取决于颗粒的初始堆积密度.若颗粒原来堆积得很密，则敲击使密度降低，即体积膨胀，称为雷诺膨胀[3]，这是颗粒物质的独特行为.若颗粒初始堆积密度很小，则敲

击使密度增大.

用图 26.1(a)的二维颗粒模型来说明这一现象.设颗粒的半径为 R,两颗粒竖直中心距为 h_v,水平中心距为 h_l,很容易求出 4 个颗粒中间间隙的面积 S.当从上部挤压颗粒时,则面积 S 随 h_l 从小到大的变化如图 26.1(b)所示.可以看出,面积 S 存在一个最大值.当颗粒密度很大(即面积 S 很小)时,挤压可使面积 S 增大,即颗粒密度降低,对应于雷诺膨胀区.若颗粒密度低到一定程度,则外加作用可造成颗粒密度增大,这与固体受挤压密度增大的情况相似,对应于固体区.图 26.1(b)表示出这两个不同区域:这一模型能清楚地说明颗粒密度在外界作用下发生变化的道理,在日常生活中经常可观察到这些现象:在海边湿沙滩上走路,我们踩的脚印周围的沙子变干,就是因为挤压使我们脚下的沙子变松(体积膨胀),周围沙子中的水分流入的缘故;而往一个容器中装粮食,摇晃几下容器,就可装入更多粮食,这就是外加作用使颗粒密度增大的例子.

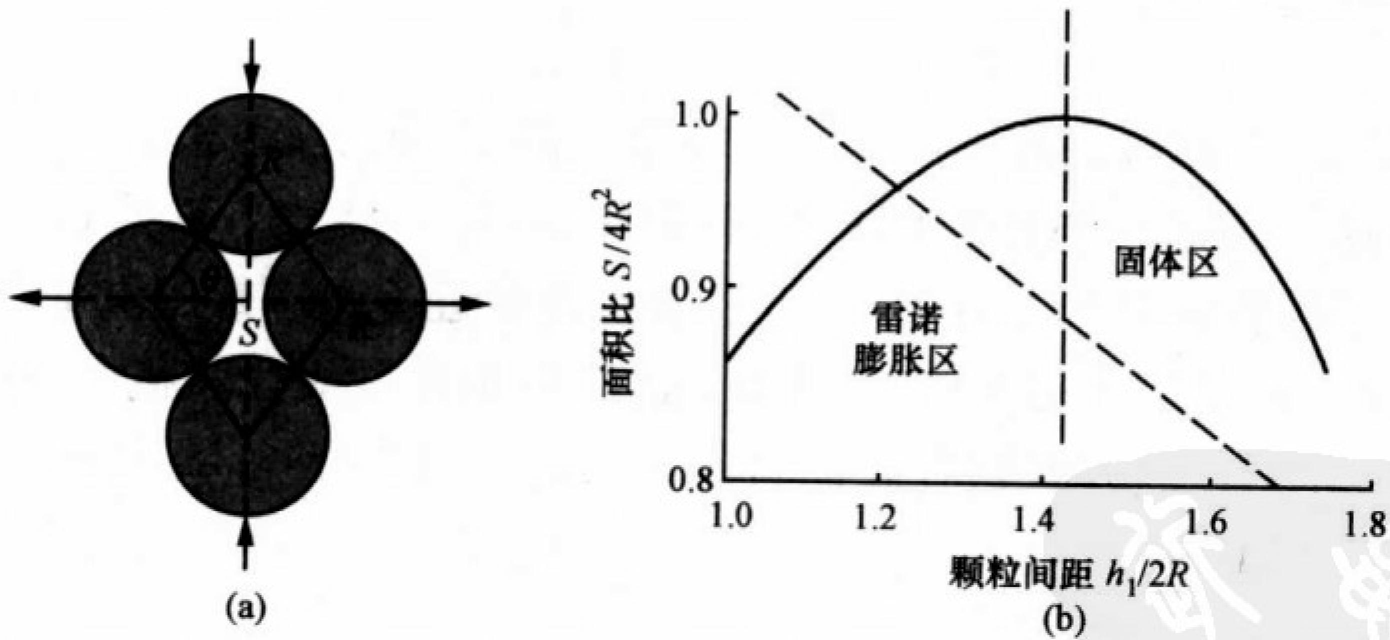


图 26.1 颗粒的加压膨胀特性[7]

颗粒的堆积密度是影响颗粒物质的重要物理量,不仅颗粒的静态性质对堆积密度很敏感,流动和振动的行为均与颗粒密度有关,例如任何颗粒流动的发生都是以局部颗粒堆积密度降低(体积

膨胀)为条件的.

26.2.2 沙堆的静止角和颗粒中的摩擦力

在地上堆一个沙堆时,缓慢地从上方添加颗粒,沙堆逐渐增高,其倾角 θ 越来越大,如图 26.2 所示. 当超过某一角度 θ_m 时,开始崩塌,沙堆的倾角迅速减小到 θ_r,崩塌停止,这时的倾角为 $\theta_r(\theta_r<\theta_m)$. θ_r 称为静止角,θ_m 称为崩塌角. 通过测量,人们发现静止角和崩塌角的差别 $\sigma=\theta_m-\theta_r\approx 2°$. 研究还表明,只有沙堆足够大时,$\theta_r$ 和 θ_m 才有分别. Duran[7] 估算,组成沙堆的颗粒不低于 8000 个时才可区分 θ_r 和 θ_m. 显然,θ_r 和 θ_m 的存在与颗粒间的摩擦系数有关,库仑[1]早就注意到这个问题. 假定坡面上的剪切应力和正应力分别为 τ 和 σ_n,他发现二者有如下关系:

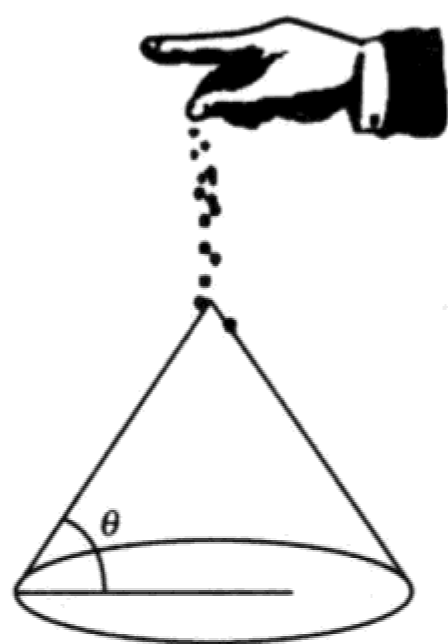


图 26.2 沙堆的静止角[7]

$$\tau = \mu_i \sigma_n = \tan\theta_m \sigma_n, \tag{26.1}$$

其中 μ_i 是颗粒的摩擦系数. 一般物质的 $\theta_m \approx 35°$,最近的研究表明,这一角度还与沙粒的堆积密度有关. 对于尺寸单一的球形颗粒,还与颗粒的尺寸有关. 沙堆在静止角附近的崩塌是一个重要现象. P. Bak 等人[8]由沙堆的崩塌提出了自组织临界性的概念,它可提供理解自然界普遍存在的自组织行为规律的依据. 尽管学术界目前对此还有争议,但已引起了广泛的注意. 关于这方面的问题,已有专著[9]出版,这里不再详述.

颗粒物质的许多特征都与其摩擦性质有关,颗粒间的摩擦是一个复杂的问题. 实验表明,颗粒物质间的剪切静摩擦系数约在 0.7 左右,而 Horvath 更详细的实验表明,颗粒间的摩擦力与颗粒的堆积密度呈指数关系[10]. 他把一根圆棒插入颗粒中,通过测量拉出圆棒所需的力来测量颗粒的摩擦力 F,发现 F 随堆积密度 C

呈指数增长：$F(C)=k\exp(C/C^*)$（$C^*\approx0.015$，k 为拟合参数）. 胡林等人[11]最近用类似的实验，通过提拉颗粒中的圆棒测量了颗粒填充高度及棒径对摩擦力的影响. 结果表明，圆棒在颗粒中受到的摩擦力 F 随其伸入颗粒的深度 h 和棒的直径 D 的增加而增大. 用连续介质模型推导所得的 F 与 h 和 D 的关系与测量结果基本一致. 当 h 很小时，F 近似与 Dh^2 成正比，而当颗粒堆积很高（h 很大）时，F 近似与 Dh 成正比. 这说明，从颗粒（如沙）中拔出一根棒所需的力的大小与它所埋入的深度及棒的直径有关. 当棒在颗粒中埋得很深时，棒所受到的静摩擦力与接触面积成正比，这也表明，用此方法测量摩擦力需注意颗粒深度的影响.

26.2.3 "粮仓效应"和 Janssen 连续介质模型

如果在圆筒仓中装入高度为 h 的颗粒物质，问：仓底所受压强是多大？我们自然会联想到液体的情况. 对于液体，筒底所受的压强为 ρgh（ρ 为液体密度，g 为重力加速度）. 然而，早就有实验发现，在颗粒仓中仓底所受的压强与 h 的关系和液体很不相同. 当颗粒高度 h 较小时，仓底所受的压强正比于 ρgh. 如果继续添加颗粒，底部压强达到一定值后不再随颗粒的高度而增加，这就是"粮仓效应". 表面看来颗粒物的部分重量似乎丢失了，其实这是由于颗粒与筒壁间存在着摩擦力，筒壁承担了部分颗粒重量. 1895 年，Janssen[4]最早用连续介质模型对这种现象给出了理论解释. 这一模型目前还被认可[5]，下面简要介绍其计算方法.

假定在圆筒中颗粒的横向应力强度 σ_{xx} 和 σ_{yy} 正比于纵向应力强度 σ_{zz}，即 $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=K\sigma_{zz}=-Kp(z)$（$K$ 称为压力转向系数，一般约为 30%）. 在 z 处，压强 $p(z)=-\sigma_{zz}$，如图 26.3 所示. 在面积为 πR^2、厚度为 $\mathrm{d}z$ 的体元上，力的平衡条件为

$$-\rho g\mathrm{d}z+\mathrm{d}p(z)=\frac{2}{R}\mathrm{d}z\sigma_{rz}\Big|_{r=R}, \tag{26.2}$$

其中 σ_{rz} 为壁所承受的应力，r 为径向坐标. 假定颗粒与壁之间的摩

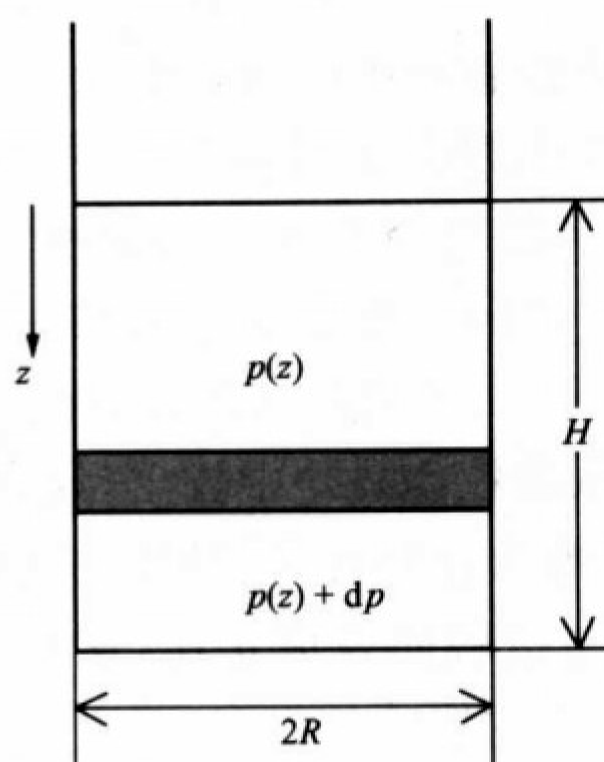


图 26.3 圆筒中颗粒压强的计算

擦力处处达到最大值，有 $\sigma_{rz}=-\mu_f\sigma_{rr}=-\mu_f Kp(z)$（$\mu_f$ 为颗粒与筒壁之间的摩擦系数）. 由此可得方程

$$\frac{\partial p(z)}{\partial z}+\frac{2\mu_f}{R}Kp(z)=\rho g. \tag{26.3}$$

解出 z 处的压强为

$$p(z)=p_\infty[1-\exp(-z/\lambda)], \tag{26.4}$$

其中 $\lambda=R/2\mu_f K$ 为特征高度，$p_\infty=\rho g\lambda$ 为颗粒高度远大于特征高度时的压强饱和值. 由(26.4)式可知，当 $z<\lambda$ 时 $p(z)\approx\rho gz$，即颗粒堆积较浅时压强正比于高度，类似于液体情况；而当 $z>\lambda$(即颗粒高度大于特征值 λ)时，$p(z)\rightarrow p_\infty$，底面压强趋于饱和. 这样可估算出特征高度 λ 约为 R 的 3～4 倍，即颗粒高度达到圆筒直径的两倍左右时，即使再增加也不会使底面压强继续增大. 进行“粮仓效应”的实验测量时，如何取得比较可靠的数据是个值得注意的问题，装料过程、颗粒堆积分数和测量的方法等均会影响测量结果. Vanel[12]等人 1999 年的实验值与用 Janssen 公式计算的结果很接近. 图 26.4 给

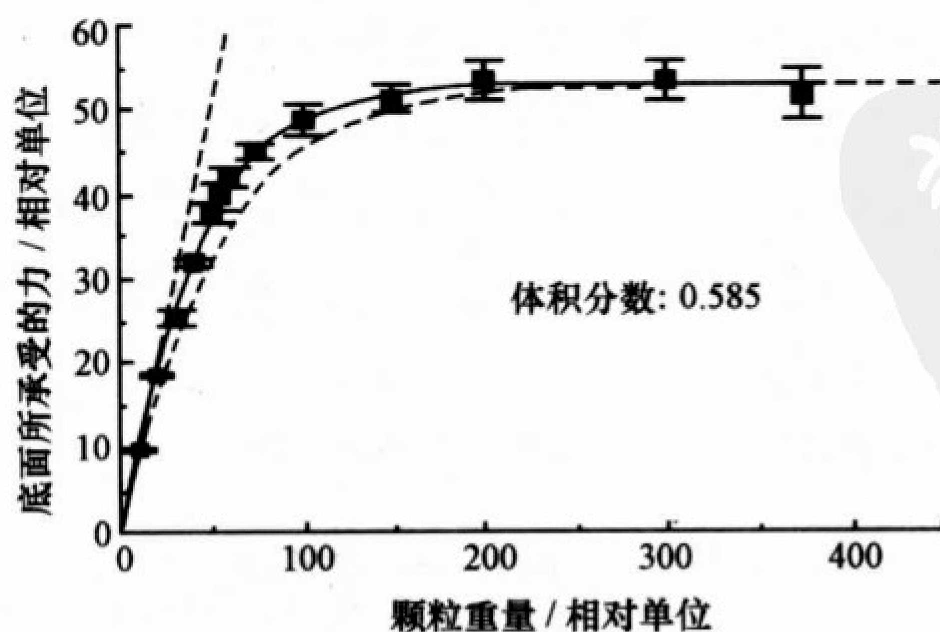


图 26.4 圆筒中底面压力随颗粒重量变化的关系

出了他们的实验值与理论结果的比较,实验时的颗粒堆积密度为 0.585. 最近又有一些研究"粮仓效应"的理论和实验工作,得到大致相同的结果.

26.2.4 颗粒中力的分布

首先从一个有趣的问题开始讨论: 在地面上将一堆苹果以锥形堆放,哪个苹果受到的压力最大,从而最容易被压坏? 直观的看法是底部正中央的那个苹果(其上方堆放的苹果最多),然而事实并非如此. 实验表明,那个苹果所受的压强比其周围同一层的苹果都要小,因为它恰好处于该层压强分布的一个局域极小值处,被称为压力凹陷[13,14],如图 26.5 所示[15].

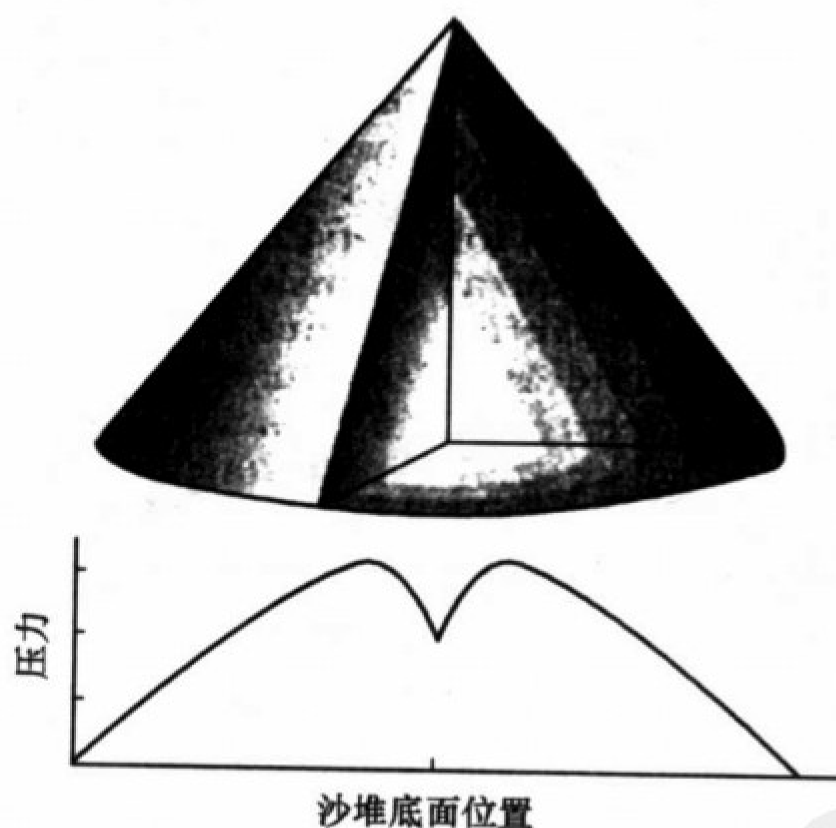


图 26.5 沙堆底部压力随径向位置的变化——"中心的凹陷"的示意图

Vanel 等[16]研究两种不同形状(锥形和楔形)的沙堆的底部压力分布. 不论哪种堆积形状的中心都存在压力凹陷,其中锥形沙堆中心的压力凹陷效应要比楔形沙堆更明显. 前者中心处的压力值比最大值降低了约 50%,而后者只降低大约 15%. 用不同方法制备的沙堆以及不同高度、形状的沙堆的结果都不相同,表明这种压

力凹陷与沙堆形成的历史密切相关.

Edwards[17]对这种压力凹陷给出了一种简单的解释.他认为,这是由于沙堆内部颗粒的成拱结构把重量分散到沙堆的外围部分所引起的.但 Bounchaud 等人[18,19]指出这种简单的 Edwards 模型在力学上是不稳定的,从而提出了基于固定主轴(fixed principal axis,简称 FPA)假说的连续近似模型.该模型要求应力张量的主轴总是指向同一方向,并且从沙堆生成时,颗粒就"记住"这一特征.这个模型的计算结果如图 26.6 所示,尽管看起来与实验结果符合得很好,还是有人对此提出异议.到目前为止,已有多种解释颗粒物质中力分布的模型提出,但尚未获得统一的认识.

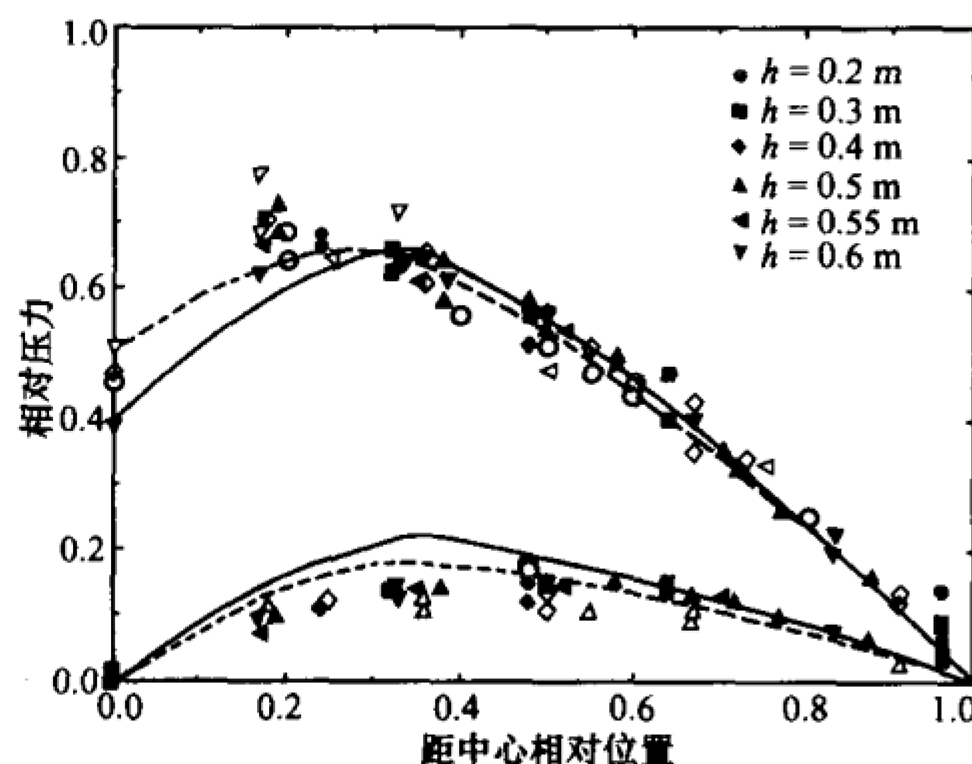


图 26.6 沙堆底部压力随径向位置的变化
曲线表示计算值,符号表示实验值.

从上面的例子可以看出,颗粒物质中力如何分布以及施加的作用力如何传播是个复杂的问题.颗粒通过接触而发生相互作用,接触的摩擦力及互相支撑的成拱效应决定了力的分布.我们知道,当把一个物体放在斜面上时,即使斜面的倾斜角在一定范围内改变或施加的外力小于某一定值,物体仍可不发生移动,这表明物体所受到的摩擦力不是定值.因此,即使对于两个相同的沙堆,其中处于相同位置的颗粒间的摩擦力亦可不同,与颗粒放置和接触的

历史有关.这种摩擦力的不确定性给研究颗粒体系中力的分布带来了困难.不像固体中原子之间因有吸引、排斥作用而平衡,颗粒间只有硬球排斥相互作用.在重力场中,颗粒因互相接触和支撑而集合在一起.实验发现,颗粒中力的分布是不均匀的,通过力链形成力的网络.这个网络也不是均匀的,力链(或拱)上颗粒的应力很强,而其旁边的颗粒受力很弱,甚至不受力,因此处于力链上颗粒的任何局部或微小的位置变动都可能引起颗粒体系力分布的很大变化,造成崩塌.例如在自然界中,一些小的扰动有时就会引起雪崩和塌方的发生.但是,不处于力链(或拱)上的颗粒的变动一般不会对整个颗粒体系产生什么重要的影响.石块建成的拱形建筑的下方可有很大空间就是一个实例.

定量测量颗粒中力的分布不是一件容易的事,可用透明颗粒的应力双折射效应观察颗粒中的力链.将一些玻璃珠放在由甘油和水混合而成的匹配液中,在上面用活塞向下压,玻璃折射率的变化反映出颗粒的受力情况.图 26.7 是三维颗粒体系中力链的照片[20].

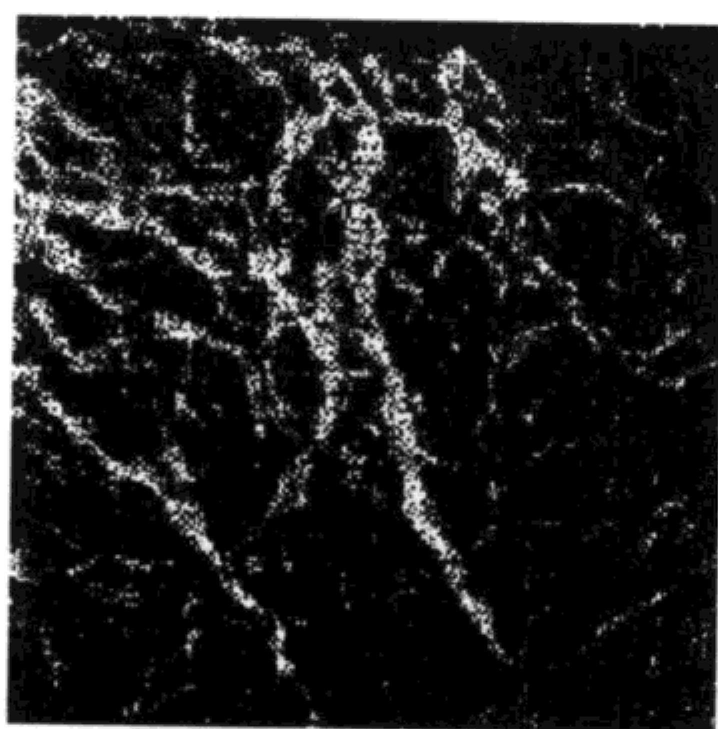


图 26.7 用应力双折射效应观察颗粒中的力链

另一种方法是测量颗粒中力的分布情况.把一层炭纸放在颗粒容器壁上或底部,颗粒在炭纸上会留下痕迹.事先将压痕与力的

关系进行标定,根据压痕的大小和颜色深浅可知颗粒作用力的大小,从而得到颗粒中力的分布. Mueth 等人[21]将颗粒放置于圆筒中,在顶部施加压力,测量容器壁和上下底面颗粒的受力分布,把各处测得的力 f_m 用平均值 f_{mean} 归一为 $f=f_m/f_{mean}$,从而获得力的几率分布 $p(f)$,示于图 26.8. 结果表明,容器上下底面和器壁处颗粒的受力分布没有差别,高于平均值的几率随力的增大呈指数减小,而低于平均值的几率分布大致不变,满足拟合公式 $p(f)=a[1-b\exp(-f^2)]\exp(-cf)$(拟合参数 $a=3$, $b=0.75$, $c=1.5$). 此外,还有类似的其他实验测量,结果不太一致,但基本规律差不多.

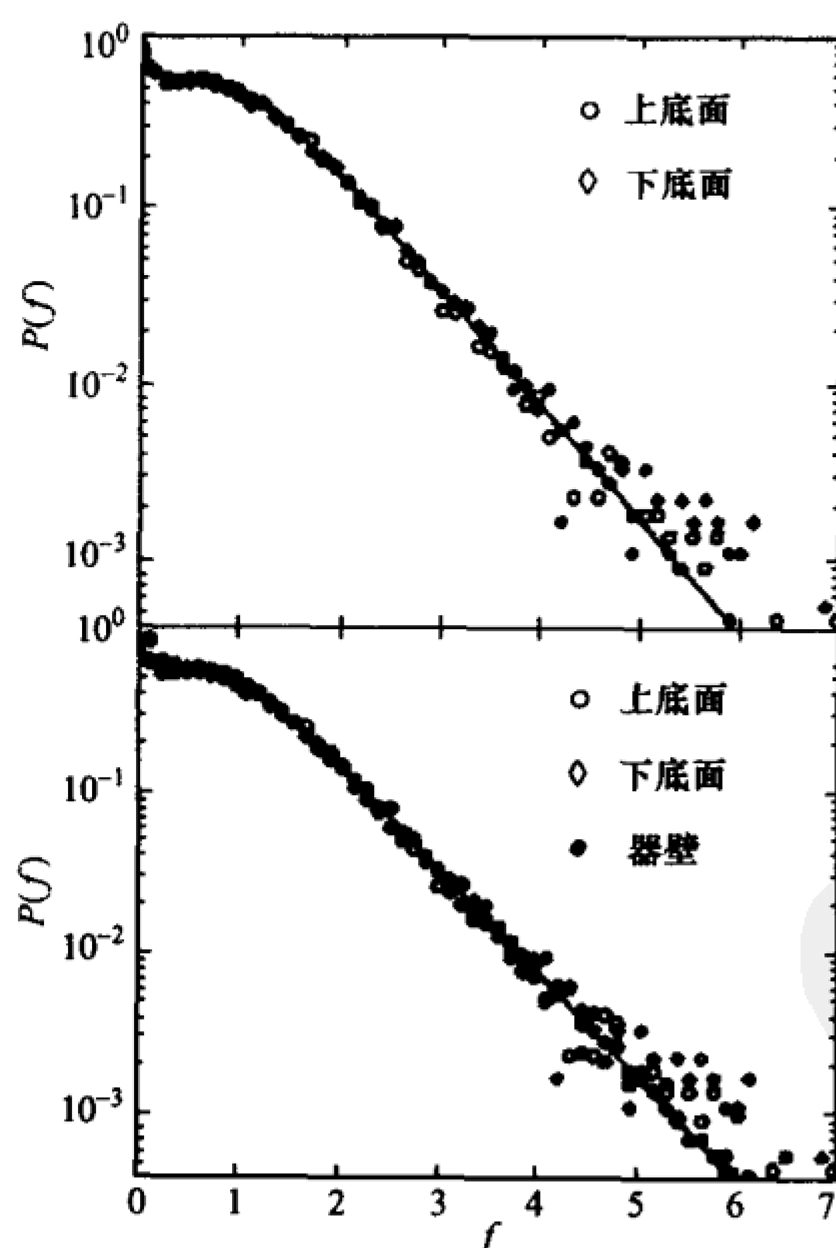


图 26.8　上、下底面和器壁处颗粒的受力分布

横轴为压力比 $f=f_m/f_{mean}$,纵轴为几率.

为解释压力分布的规律,Coppersmith 等人提出 q 模型[22]. 这是一个简单的标量模型,但却给出很好的结果,也得到在力较大时有 $p(f)\propto\exp(-cf)$,与实验观测基本一致. q 模型提出后,人们在此基础上提出各种修正,使之更接近实际情况. 同时,还有一些模拟计算结果形象地说明了力在沙堆中的传播是不均匀的,形成力链网络,如图 26.9 所示[23].

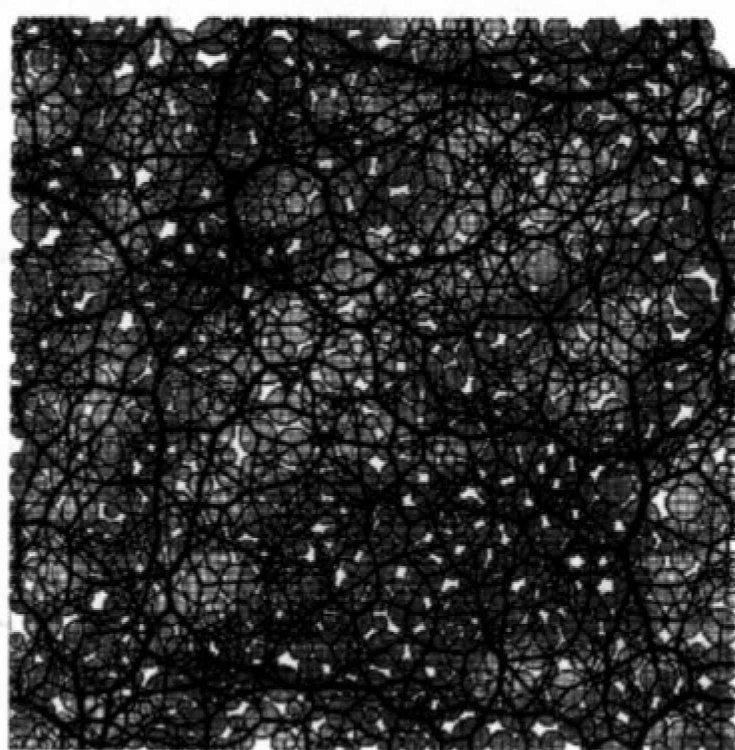


图 26.9 沙堆中力链分布的模拟结果

26.2.5 成拱现象

颗粒中的垂直负载可转向而产生有力链结构的应力场是颗粒物质的一个基本特性. 表现颗粒物质中力链结构的最为常见的现象是成拱效应和成拱现象. 将若干颗粒一个紧挨着一个堆砌起来形成的拱结构在重力作用下表现得非常稳定. 由于此现象对于建筑学和颗粒物质运输具有特殊意义,弄清成拱现象的机理成为颗粒物理学研究的基本问题之一.

人类很早就利用拱形结构建筑房屋、宫殿、教堂和桥梁. 下面我们用简化的二维模型,按自重平衡和承重拱结构两种情况分析拱结构的稳定性条件,并给出与之相应的形状方程.

(1) 与自身重量平衡的拱结构

如图 26.10(a)所示，分别将两个颗粒球固定在左右两个水平基座上(图中只绘出左基座)，然后将颗粒球逐一排列，最终形成一个相对于过拱顶的竖直线对称的拱形结构. 现在来看颗粒球如何排列结构才是最稳定的. 假定拱形链的线密度为 ρ，并将拱结构用图 26.10(b)的连续曲线表示，$\boldsymbol{F}_A$ 和 $\boldsymbol{F}_B$ 分别为曲线元 $\mathrm{d}l$ 在两端点 A 和 B 所受的力. 由图中颗粒球链的排列可以直观地看出，如果任意两个紧邻颗粒球的接触点上不受力矩和剪切力，这种结构将会是稳定的①. 此条件的力学表示为，拱形曲线任一线元的两端 A 和 B 所受的合力均为切向力. 假定线元 $\mathrm{d}l$ 是刚性的，则可写出线元的力平衡方程

$$\boldsymbol{F}_A + \boldsymbol{F}_B + \rho \boldsymbol{g}\mathrm{d}l = \boldsymbol{0}, \tag{26.5}$$

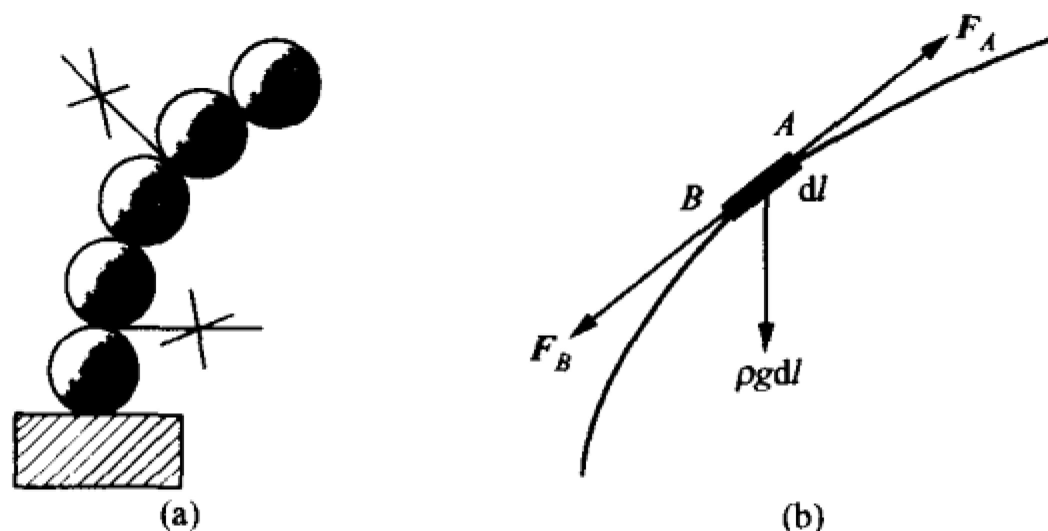


图 26.10　拱结构形成的示意图[7]

将力平衡方程向直角坐标系中两个方向投影，分别得到水平方向(x 方向)和垂直方向(y 方向)的力平衡方程：

$$F\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = F_{\mathrm{h}}, \tag{26.6}$$

$$\left(F\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}l}\right)_A - \left(F\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}l}\right)_B - \rho g\mathrm{d}l = 0, \tag{26.7}$$

① 实际上，只要颗粒间的作用力是干摩擦力. 在特殊条件下，结构还可以在承受一定的剪切力的情况下保持稳定. 为了简化讨论，我们这里假定力矩和剪切力均为零.

其中 F_h 为基座施加于拱结构的外力. 将方程(26.7)微分得

$$\frac{d}{dl}\left(F\frac{dy}{dl}\right)+\rho g=0, \tag{26.8}$$

利用 $dx^2+dy^2=dl^2$ 的关系,将方程(26.6)代入方程(26.8),即可得到拱结构的形状方程

$$\frac{d^2y}{dx^2}+\frac{\rho g}{F_h}\sqrt{1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2}=0. \tag{26.9}$$

选过拱顶的垂直线与两基座连线的交点为直角坐标系的原点,形状方程(26.9)的解为

$$y=\frac{\rho g}{F_h}\left[\cosh\left(\frac{\rho gl}{F_h}\right)-\cosh\left(\frac{\rho gx}{F_h}\right)\right], \tag{26.10}$$

其中 l 为坐标原点与基座间的距离.

图 26.11 所示为法国路易十四时代(1664—1668)修建于凡尔赛宫附近 Maintenon 引水渠上蔚为壮观的拱结构遗迹. 这是典型的自重平衡拱,虽历经数百年沧桑,依然十分稳定. 不过与图 26.12 所示的中国的赵州桥相比,Maintenon 拱就逊色多了.

(2) *载荷均匀分布承重拱结构*

赵州桥于隋朝大业年间(605—618)由著名匠师李春建造,桥长 64.40 m,跨径长 37.02 m,是当今世界上跨径最大、建造最早的单孔敞肩型石拱桥,具有惊人的稳定性①. 桥下的拱结构除了承受自身重量外,还要承受比拱体自重大得多的桥体负载,故称做承重拱,其建筑难度远比 Maintenon 拱那样的自重平衡拱大得多. 这种拱结构的平衡形状又是什么样的呢?

---

① 赵州桥距今已 1400 年,经历了 10 次水灾、8 次战乱和多次地震,特别是 1966 年河北省邢台地区发生 7.6 级地震,距邢台仅 40 多公里的桥体处也发生了 4 级以上地震,然而赵州桥安然无恙. 1963 年,华北水灾的大水淹到桥拱的龙嘴处,据当地的老人说"站在桥上都能感觉桥身很大的晃动",而桥体完好如初,足见其稳定度之高. 著名桥梁专家茅以升说过,先不管桥的内部结构,仅就它能够存在 1300 多年就说明了一切. 据记载,赵州桥自建成至今共修缮 8 次. 1991 年 9 月,赵州桥被美国土木工程师学会选定为第 12 个"国际土木工程里程碑".

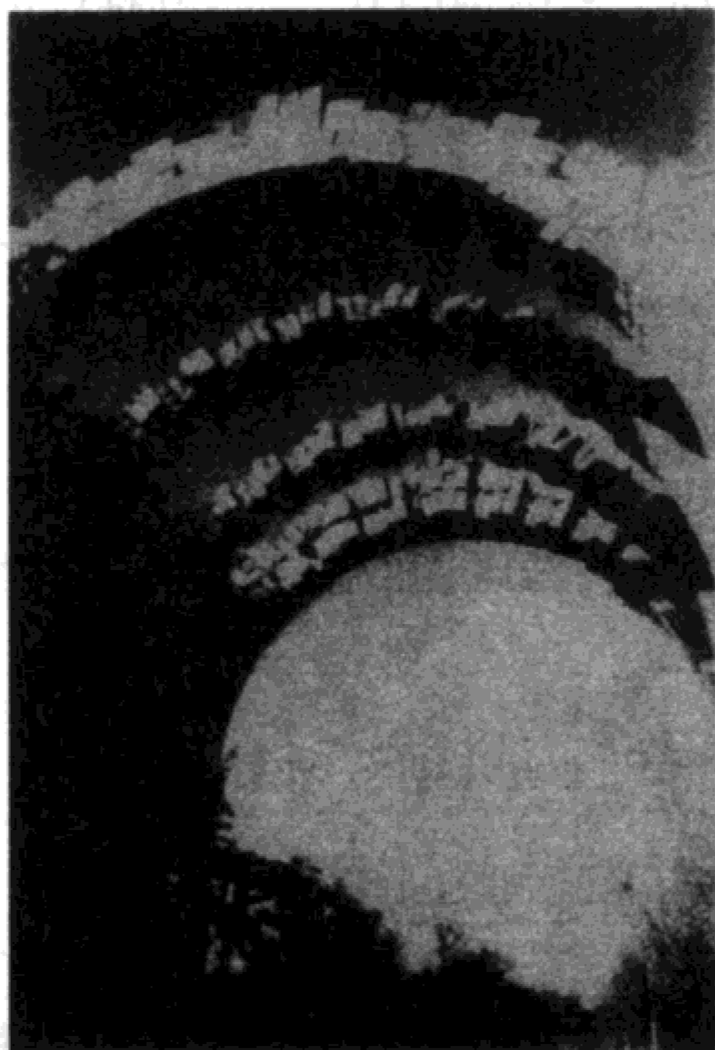


图 26.11　1664—1668 年建于法国巴黎郊外凡尔赛宫附近的 Maintenon 引水渠的拱顶遗迹[7]



图 26.12　位于中国河北省赵县境内的赵州桥

为了简化分析，我们假定拱体的自重与负载相比可忽略，并假定载荷在水平方向以 m_0 均匀分布，则有 $m_0 g\mathrm{d}x=\rho g\mathrm{d}l$. 作与上面自重平衡拱相似的分析，可得承重拱结构的形状方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l}\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)+\frac{m_0 g}{F_\mathrm{h}}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l}=0, \tag{26.11}$$

消去 $\mathrm{d}l$ 得

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2}+\frac{m_0 g}{F_\mathrm{h}}=0. \tag{26.12}$$

采用与分析自重平衡拱时同样的坐标原点的选择，得到形状方程(26.12)的解

$$y=\frac{1}{2}\frac{m_0 g}{F_\mathrm{h}}(l^2-x^2). \tag{26.13}$$

这表明二维承重拱呈现倒抛物线的形状. 我们还可以算出拱结构中横坐标为 x 的点上所受的张力为

$$F(x)=F_\mathrm{h}\sqrt{1+\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)^2}=\sqrt{F_\mathrm{h}^2+m_0^2 g^2 x^2}. \tag{26.14}$$

将以上方法推广到对轴对称三维拱结构的分析，得到的是穹顶盖结构，不过其轮廓线比二维承重拱的轮廓线要陡，有 $y\propto(l^3-|x|^3)$，而不再是(26.13)式给出的 $y\propto(l^2-x^2)$.

颗粒物质的成拱现象虽然启发了历代建筑师的设计灵感，但却给从事颗粒物质搬运的工人带来无穷无尽的烦恼，因为颗粒物质(如煤炭、矿石、建筑材料和谷物)通过管道、料斗时，成拱效应造成的堵塞经常引起运输过程中断. 在 26.4 节我们讨论颗粒流的堵塞时，还会进一步分析颗粒和料斗尺度比例与成拱几率的关系.

26.3 外加振动下颗粒物质的行为

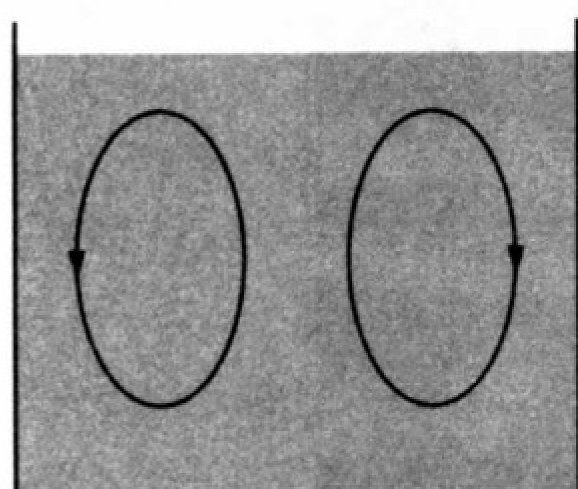
根据热力学的基本原理，一个封闭体系总会趋于自由能最小的状态，例如对于不同原子或分子组成的混合气体封闭系统，不管其初始状态如何或受到外界怎样的干扰，最终都会通过扩散等热运动使系统的熵达到最大，形成均匀分布的平衡态. 而对于颗粒物质，正如前面所述，颗粒态粒子相当于处在 $k_\mathrm{B}T=0$ 的状态，除非

受到外力作用,系统的结构形态永远保持不变.颗粒体系的很多现象令人费解,其中最为突出的例子是颗粒物质在振动情况下发生的行为.

用外力振动颗粒物质系统时所出现的复杂、有趣的现象超出了人们原来的想象.对此进行研究的物理学家最早可以追溯到法拉第,他在 1831 年[2]就报告了在一个竖直振动的容器中颗粒会形成对流,但对这类现象广泛深入的研究却是近年来才开始的[24].在这类实验中,人们常采用正弦振动 $A\sin\omega t$(A 为振幅,$\omega=2\pi f$,f 为振动频率).在一般情况下,实验现象由振动频率 ω 和最大振动加速度 $A\omega^2$ 两个参数决定,并且普遍用量纲一的参数 $\Gamma=A\omega^2/g$ 来标度振动的强烈程度(g 为重力加速度).振动情况下,颗粒物质中出现极其丰富的现象,目前人们的认识尚处于对这些现象进行定性描述的水平,要建立解释其形成机理的理论,还需对其规律作系统的研究.这里我们仅对观察到的主要实验现象进行描述.

26.3.1 振动引起的颗粒对流和斑图的形成

当外界输入的能量超过颗粒间碰撞耗散的能量时,颗粒就开始运动,最常见的是竖直振动引起的颗粒运动.当振动的振幅和频率很小时,颗粒的表面不发生变化;当振动的加速度超过一定值时,颗粒表面不再保持水平而呈现出倾斜[25]或起伏[26,27]等变化.Clement 和 Duran[28]等人的实验表明,颗粒与器壁的摩擦对于对流和振动成堆起决定作用.图 26.13 给出了振动的加速度不太大时容器中颗粒对流的示意图.当颗粒与器壁间的摩擦较大(即器壁粗糙)时,颗粒先从中部向上、再由器壁向下流动,如图26.13(a)表示;而当颗粒与器壁间的摩擦较小(即器壁光滑)时,颗粒先沿器壁向上、然后从中心向下发生对流,如图 26.13(b)表示.实验表明,在一边光滑、一边粗糙的筒中,粗糙的器壁使颗粒沿器壁向下对流,如图 26.14 所示[29].


(a)

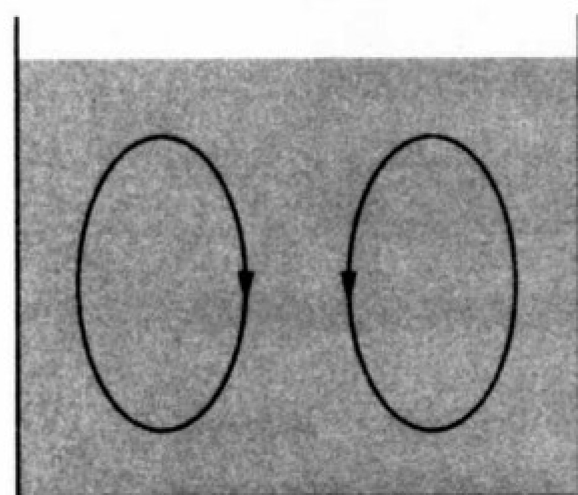

(b)

图 26.13 容器中颗粒对流的示意图

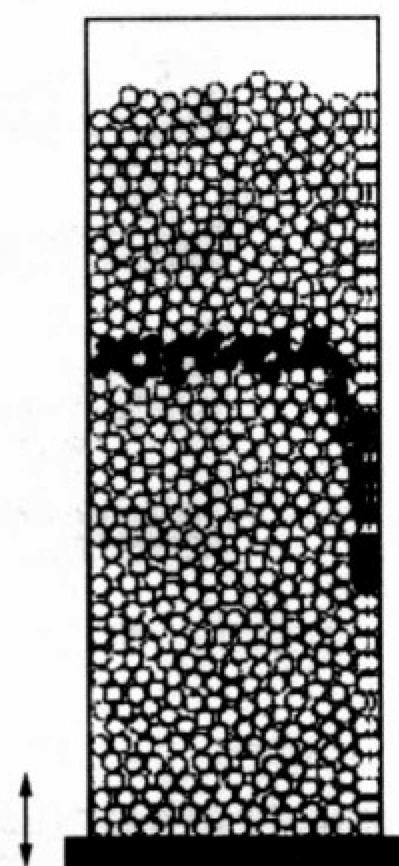


图 26.14 在器壁左边光滑、右边粗糙的筒中的颗粒对流

同时，对流的方向及对流圈的多少与振动加速度密切相关，也与颗粒的性质和形态、颗粒层的厚度、倾斜度以及气压等很多因素有关. 例如当振动加速度较大时，上述对流会发生反向运动.

Aoki 等人[30]在实验中用矩形容器以染色玻璃颗粒作为示踪观察对流的形貌，示于图 26.15. 当振动加速度 Γ 超过一定临界值 Γ_c 时，颗粒对流方向发生翻转(中间向下，两侧向上)，并且对流圈的数目随着加速度的改变也会发生变化，而这种振动引起的颗粒内部的对流在颗粒表面上会形成不同的斑图. 特别是在颗粒层厚度较小时，不太大的振动加速度就可形成丰富的斑图花样，其中 Swinney[31,32]小组对三维系统中颗粒振动的研究给出了典型结果. 他们用实验和计算机模拟详细地研究了各类斑图的产生，观察到随着振动加速度 Γ 和振动频率 f 的改变，相继出现条纹、六角形和四方形等形状的斑图花纹，如图 26.16 所示. 这些花纹出现的固有

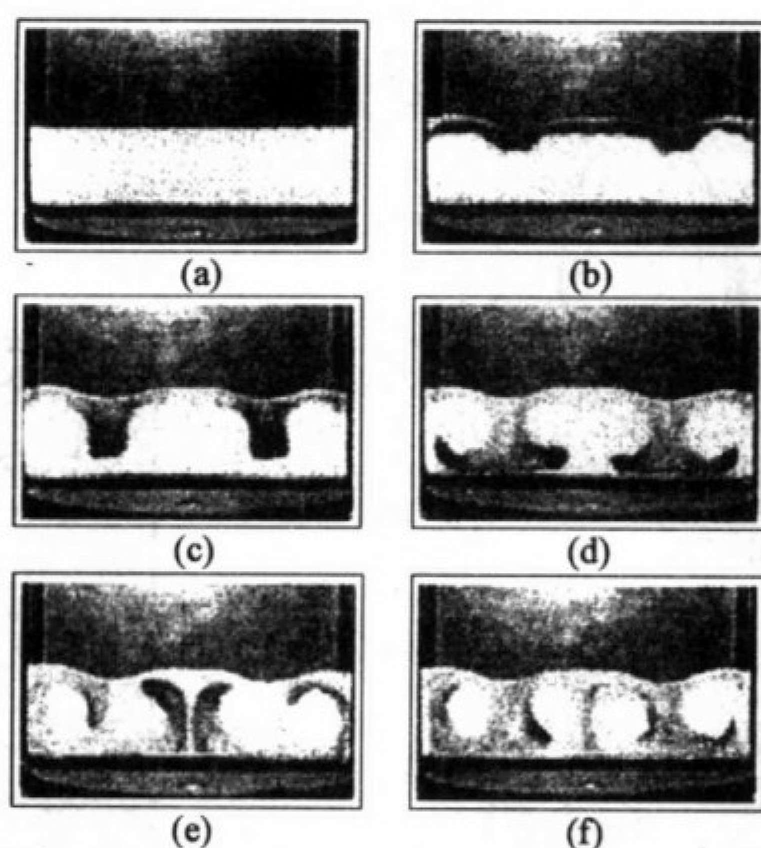


图 26.15　准二维系统中颗粒振动形成的对流圈的形貌

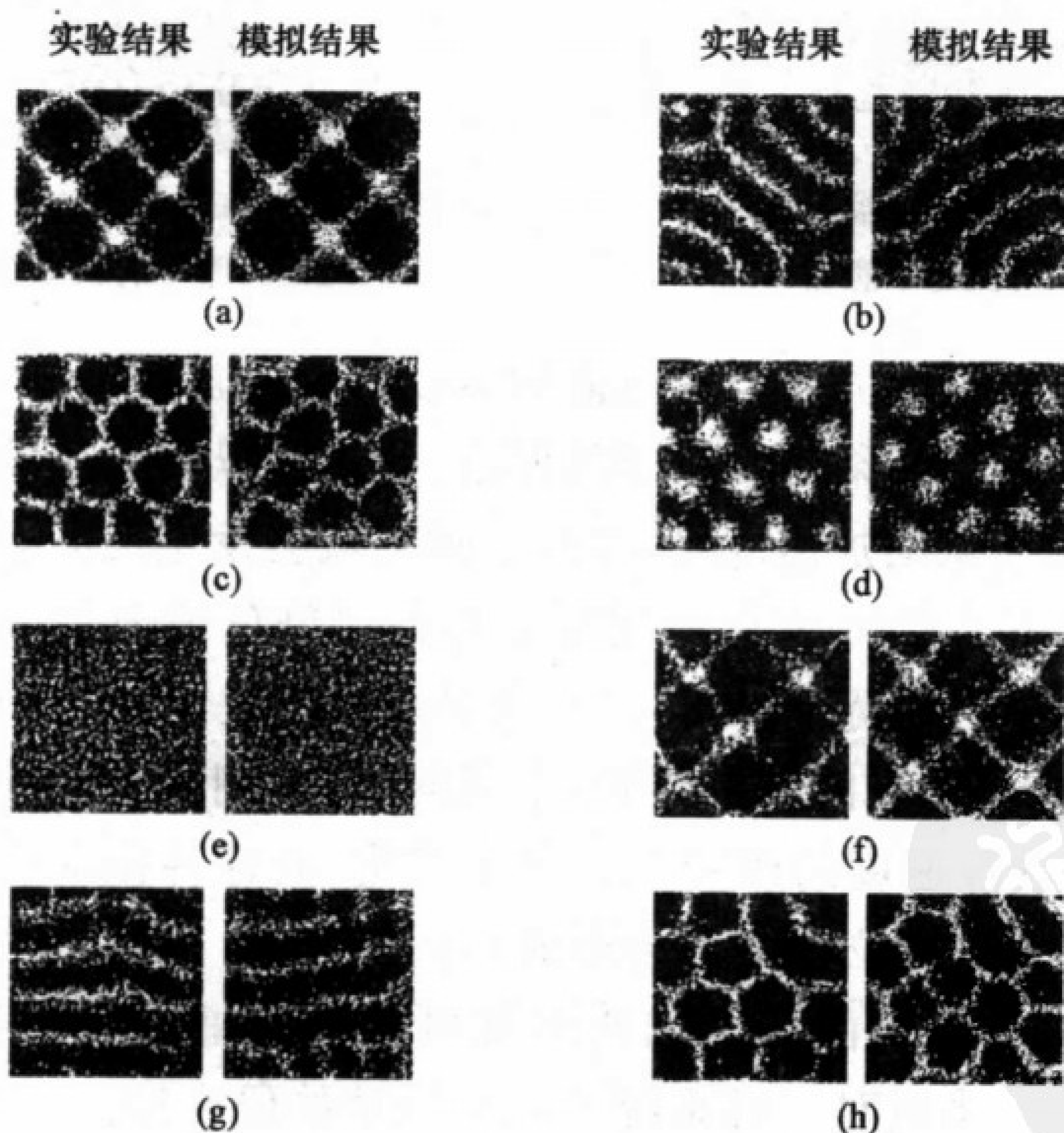


图 26.16　振动颗粒表面斑图形成的实验结果和模拟结果的对比

(a) $\Gamma=3.0, f^*=0.27$; (b) $\Gamma=3.0, f^*=0.44$; (c) $\Gamma=4.0, f^*=0.38$; (d) $\Gamma=4.0, f^*=0.38$; (e) $\Gamma=5.0, f^*=0.44$; (f) $\Gamma=5.79, f^*=0.47$; (g) $\Gamma=6.0, f^*=0.84$; (h) $\Gamma=7.0, f^*=0.75$. Γ 为加速度，f^* 为约化振动频率.

频率一般是振动频率的 1/2 或 1/4,图 26.17 是他们给出的形成这些斑图的频率和加速度范围的相图[33].

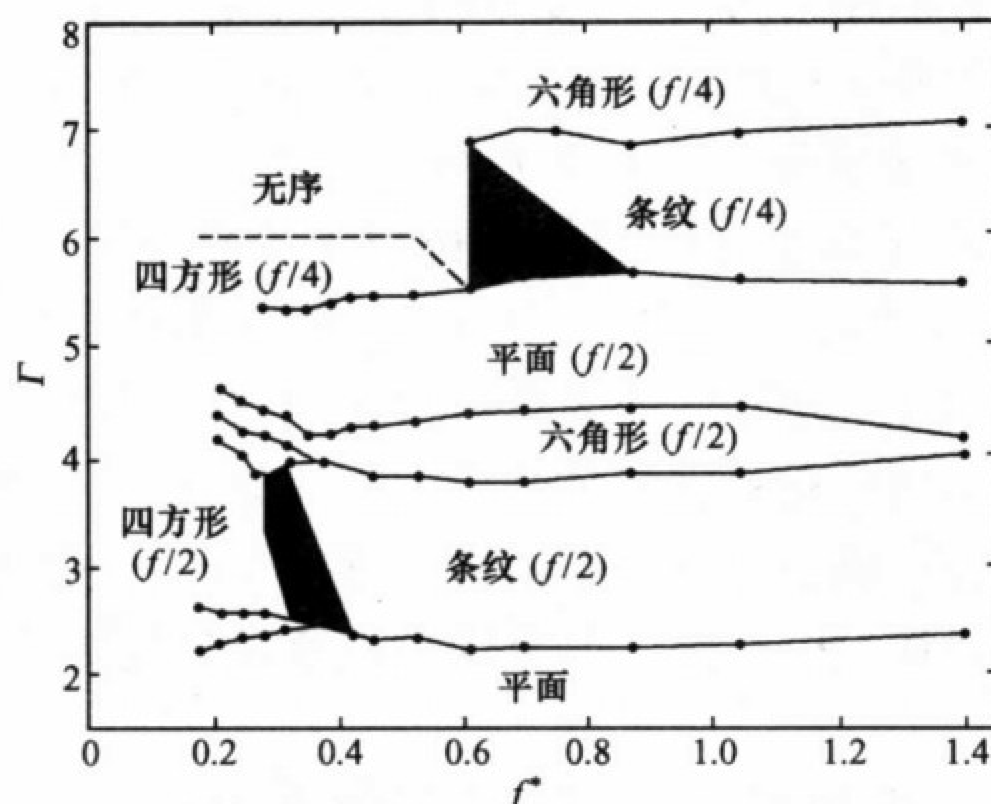


图 26.17 斑图形成的频率和加速度范围的相图

应该指出的是,不同类型的斑图出现的条件还与很多其他因素有关,如颗粒尺寸、厚度及容器大小等. 另一个有趣的现象是,在振动频率和加速度较小时,振动可以使颗粒表面发生局部失稳,在平坦的表面上出现若干颗粒峰,如图 26.18 所示[34],其出现的频率是振动频率的一半,称为振动子(oscillon). 这些颗粒的峰高可达到颗粒厚度的 4 倍,峰的直径为 30 个颗粒左右. 一些模型用于解释这类振动下颗粒表面失稳的现象[35—37],模拟计算[38—40]可重现这种表面失稳和振动子.

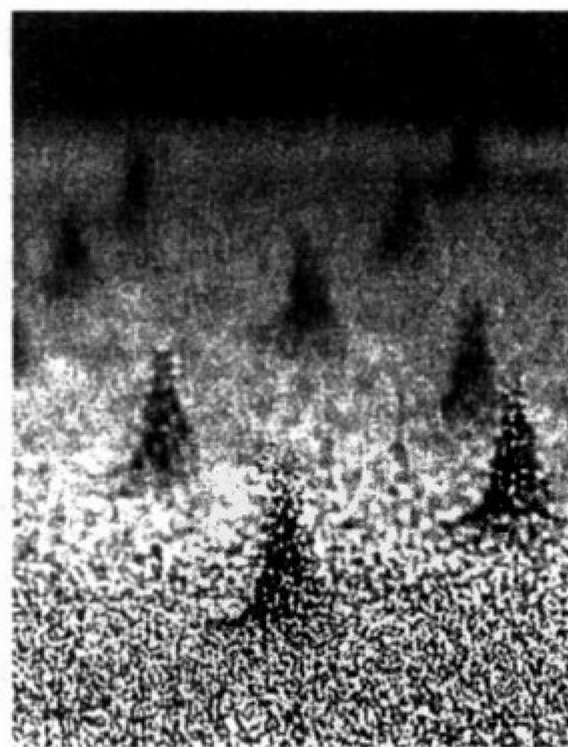


图 26.18 振动使颗粒的表面上出现的振动子

26.3.2 振动引起的颗粒分聚

要使两种液体均匀混合，通常的方法是摇晃或搅拌. 对于两种不同的颗粒物质，这样做却会适得其反. 生活经验告诉我们，振动或转动往往会使事先混合起来的不同颗粒物质分离开来，例如簸箕的垂直或水平振动在中国早就被用于分离不同大小的颗粒物质. 1939 年，日本药剂师小山(Oyama)曾经试图通过旋转容器使预先混合的颗粒大小不同的药粉进一步均匀混合，然而他却发现，转动使大小不同的药粉颗粒分开按大小聚集，称为分聚.

振动引起的颗粒分聚现象虽然早就被人们观察到并实际应用于分离颗粒物质，然而，深入研究这种现象及其规律却是近年才开始的.

当大小不同的颗粒混合系统在竖直方向振动时，多数情况下，大的颗粒向上运动，小的颗粒向下运动. 这种振动引起的大颗粒在上、小颗粒在下的颗粒分聚行为一般称为巴西果效应(Brazil nut effect). 后来，人们又发现在一定的条件下还可产生小颗粒在上、大颗粒在下的情况，称为反巴西果效应(reverse Brazil nut effect).

关于颗粒分聚的效应，有几种解释：一种是振动时小颗粒可以从大颗粒的间隙中掉下，小颗粒在下方的支撑作用使大颗粒停留在上部[41,42]；另一种是对流造成了颗粒的分聚[43—47]，在上升对流的作用下大颗粒运动到沙堆的表面，向下运动的对流不能带动大颗粒一起向下运动，而使大颗粒停留在上面. 曾经还有一种用构型熵变来说明颗粒分聚的观点. 如图 26.19 所示，若两个大颗粒处于小颗粒之上，可以使小颗粒有更多的可占体积，因而体系的熵增加，故图 26.19(b)所示的构型熵比图 26.19(a)的构型熵大，致使大颗粒上浮. 但是，这一观点难以解释大小不同的颗粒数目相近的情况，此时颗粒的分聚应使系统的熵减小.

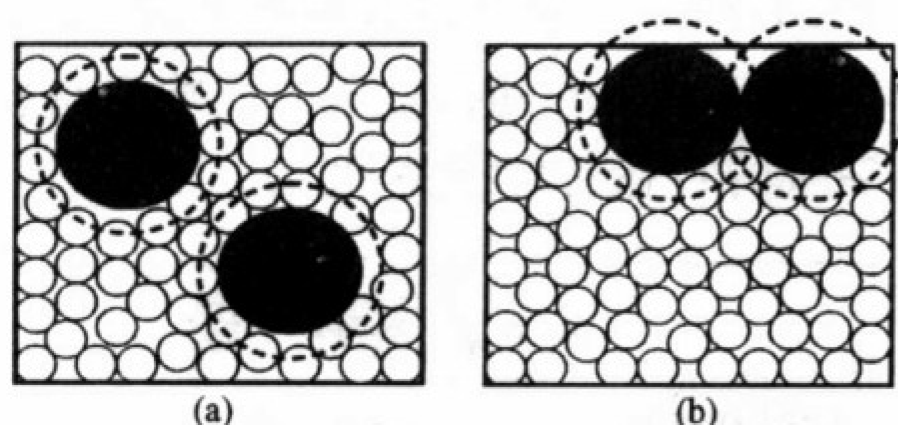


图 26.19 熵致大颗粒上浮分聚的示意图

最近，比较多的人将颗粒分聚作为一种相变来研究. 定义颗粒无规运动的动能为温度 T，Hong 等人[48—51]从颗粒流化(fluidized)所需的“临界温度”T_c 出发，认为渗流(percolation)和凝聚之间的竞争决定了颗粒分聚的形式，不同尺度 d、质量 m 的颗粒具有不同的临界温度 T_c. 对于 A 和 B 两种颗粒，用 $T_c(A)/T_c(B)=m_Ad_A/m_Bd_B$ 作为判定参数，决定大的颗粒在上或在下的分聚效应. 图 26.20 就是模拟计算所获得的两种不同的分聚结果[48]. 同时，尺寸相同、质量不同的颗粒引起的分聚也在实验上得到了证实[52,53].

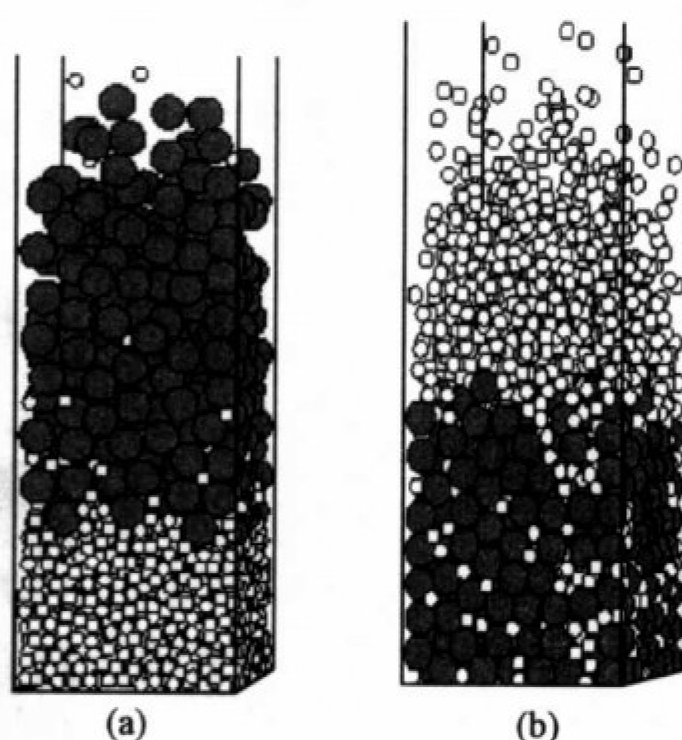


图 26.20 颗粒分聚的模拟结果

不同条件下，大颗粒在上(a)或在下(b).

如何定义、确定颗粒中类比热力学体系的温度是涉及颗粒体系表述的重要问题，早前已有一些讨论，目前仍是引起广泛兴趣的研究热点之一[54,55].

改变振动频率和振幅，可以形成不同的分聚形态：大颗粒在上、小颗粒在下的巴西果分聚，小颗粒在上、大颗粒在下的反巴西果分聚以及三明治式的层状分聚. 图 26.21 表示形成这几种分聚的振动加速度及频率的范围[56]，图 26.22 则表示分聚状态的转变过程[57].

在颗粒分聚的过程中，空气也有重要的影响. 实验发现，在颗粒尺度较小(约小于 0.5 mm)时，空气的影响很明显. 反巴西果效应的产生更与空气的存在密切相关[53,58].

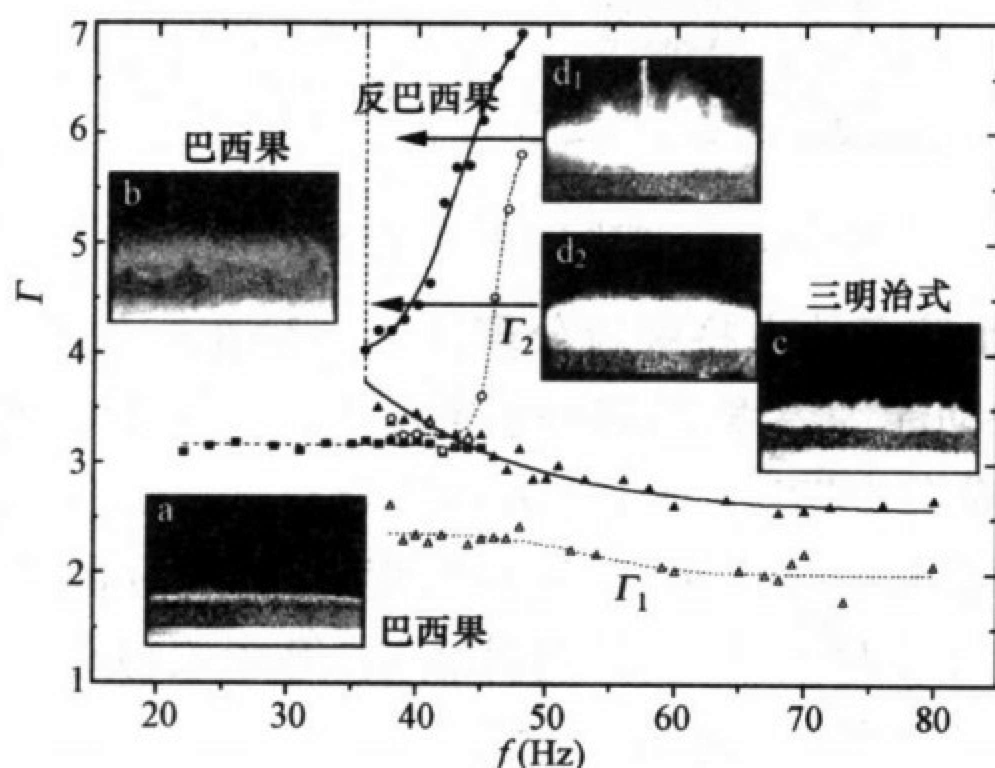


图 26.21 形成巴西果分聚、反巴西果分聚及三明治式的层状分聚的频率和加速度的区域

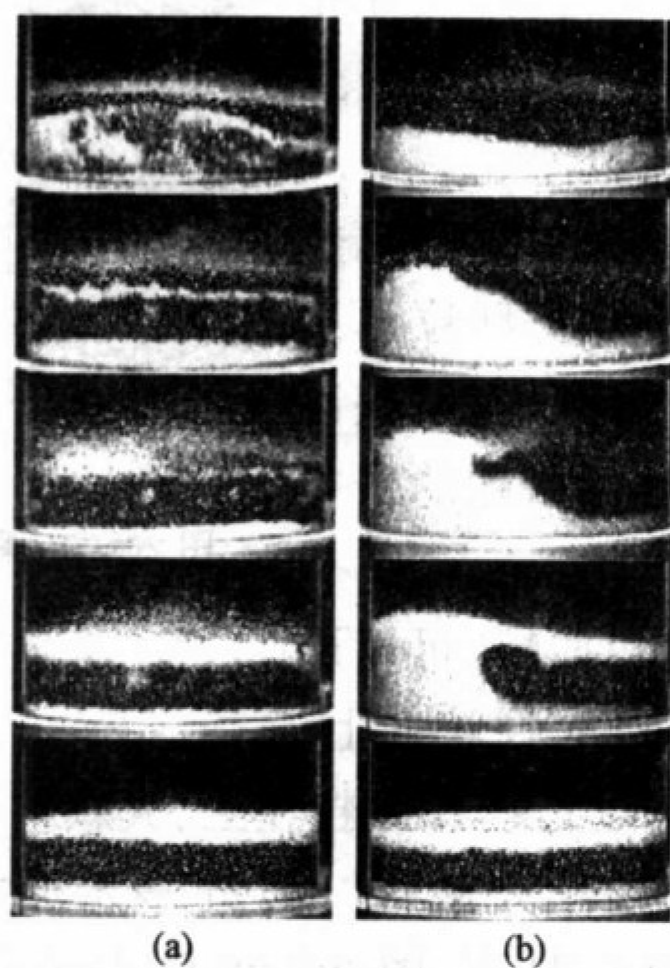


图 26.22 从均匀混合(a)和巴西果(b)到三明治分层状态的转变过程

最近，Yan[59]等人用大小相同、质量不同的单个大球在不同尺寸的玻璃球床中进行振动实验，获得了有趣的结果. 在振动的加速度和频率固定时，大球与小球的质量比 χ 决定了大球运动的方向和速度，χ 存在一个临界值 χ_c. 当 $\chi>\chi_c$ 时大球上浮，而当 $\chi<\chi_c$ 时大球下沉. 图 26.23 表示 χ 值不同时大球上升到表面和下沉到底的时间. 由图可见，χ 值与 χ_c 差别越大，大球上升或下沉的速度越快. 通过测量颗粒床中的气压可知振动时床中的气压低于大气压. 在将系统抽空后进行的实验中则观测不到大球下沉的现象. 从这些实验结果可知，振动引起的颗粒分聚与颗粒的尺寸和质量密切相关，也与振动条件、气压等因素有关. 振动使大颗粒上浮的巴西果效应十分普遍，而反巴西果效应一般由气压影响所致，床中颗粒的尺寸和质量较小时更为显著.

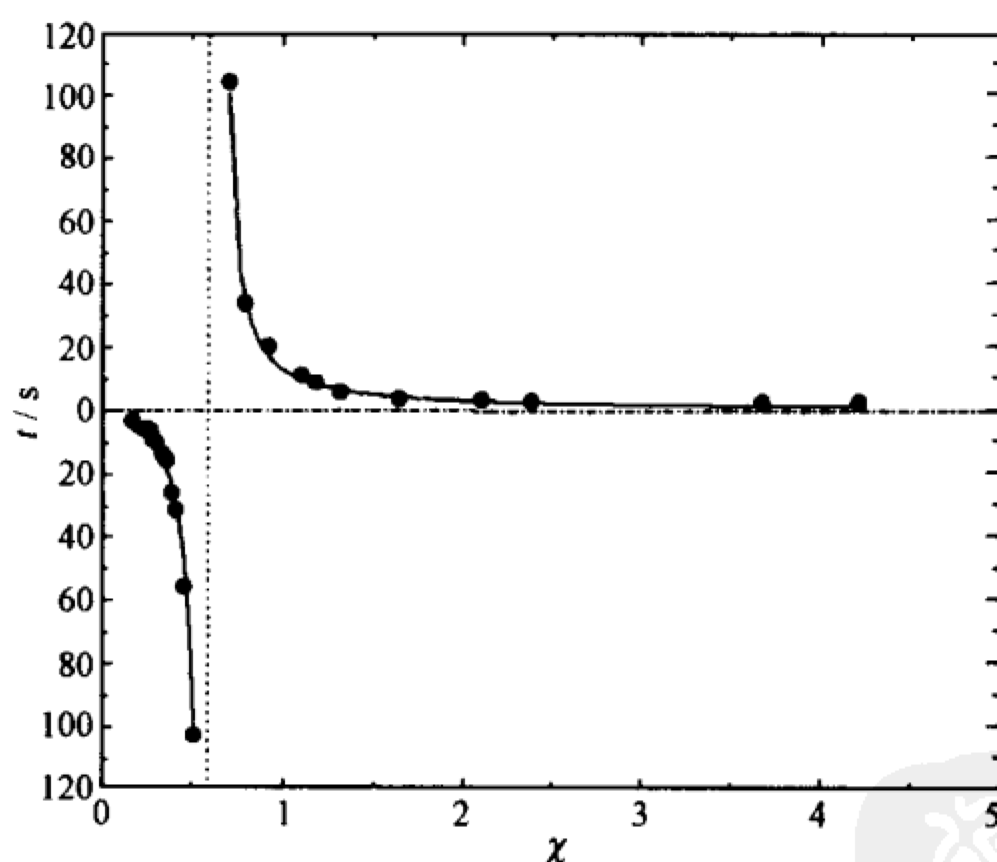


图 26.23 χ 值不同时大球上升到表面和下沉到底的时间
虚线表示临界值 χ_c.

旋转一个装有半满混合颗粒的水平长筒，也可使其中的颗粒发生分聚[51]，不仅令大小不同的颗粒沿轴向分层，在径向也会发生分聚. 此外，不同尺寸的颗粒在滚落和其他剪切流动的过程中也会发生分聚，形成分层现象[60—64].

运动引起颗粒物质的分聚是普遍现象.人们对引起这种分聚的动力学本质与影响分聚的各种因素的认识还很不足,是今后需要深入研究的课题之一.

26.4 颗粒的流动特性

颗粒物质流动时,若颗粒互不接触(即处于稀疏状态),则类似于流体流动,其流量 Q 与颗粒密度 ρ 和速度 v 成正比,流量密度为 $j=\rho v$. 然而当颗粒处于密集状态时,由于颗粒之间或颗粒与器壁之间的摩擦及互相碰撞,颗粒运动时的能量转换和损失影响了流动,使问题变得十分复杂.关于颗粒崩塌时的流动行为[7]和振动时产生的对流,这里不作详细阐述.我们主要讨论颗粒在漏斗和管中的流动以及二维流动的情况,涉及瓶颈效应、堵塞及密度波等.这些也与颗粒输运、交通及某些自然灾害等实际问题密切相关.

26.4.1 漏斗出口的颗粒流量

人们早就知道,漏斗出口的颗粒流量总是保持恒定,与漏斗内的颗粒高度基本无关.这与普通流体(如水)的情况完全不同,因此可用沙漏来做计时器.图 26.24 给出最简单的平底漏斗,漏斗下的开口尺寸为 D. 我们讨论颗粒流量 Q 与开口尺寸 D 的关系. Beverloo 等人[66]的实验数据表明,$Q^{2/5}$ 与 D 呈直线关系.考虑颗粒物质的体密度 ρ_b 和重力加速度 g 等因素,从量纲关系出发,流量为 $Q=C\rho_b\sqrt{g}\,D^{5/2}$,但实验测量得到的直线 $Q^{2/5}$-D 与 D 轴的截距不为零,即当开口小到颗粒尺度 d 的某一倍数时,颗粒堵塞,流动停止(此种情形后面将专门讨论).

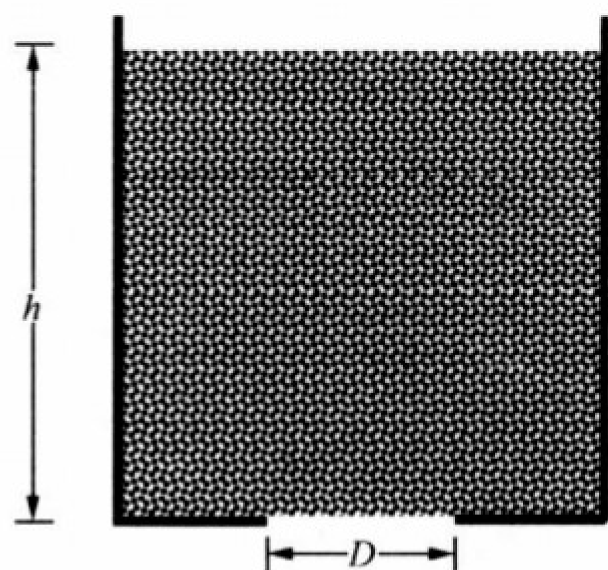


图 26.24 平底漏斗的示意图

考虑到这一因素，流量 Q 的表达式可改写为

$$Q = C\rho_b \sqrt{g}\,(D - kd)^{5/2}. \tag{26.15}$$

这个公式通常称为 Beverloo 关系，其中 C 为与颗粒摩擦系数有关的参数，实验测得其近似值为 0.58(光滑颗粒时为 0.64). 当颗粒的尺寸足够小(小于 400 μm)时，流量会明显低于 Beverloo 关系所给的值，普遍认为这是由颗粒间隙空气压力梯度的影响所致. 对于二维颗粒流的情况，流量关系式为[67]

$$Q \propto (D - kd)^{3/2}. \tag{26.16}$$

漏斗出口的颗粒流量与很多因素有关，改变出口角度 θ(图 26.24 对应 $\theta=0°$的情况)会引起流量变化. 计算机模拟[68]给出的结果如图 26.25 所示. 当 $\theta<35°$时，流量基本不随角度变化，而当 $\theta>35°$时，流量随角度的增加很快增大；当 $\theta\to 90°$时，则相当于直管中的流动. 研究还表明，出口流量 Q 几乎与颗粒堆积高度 h 无关. 实际上，颗粒由漏斗口流出的过程就对应颗粒在出口处成拱的不断破裂的过程. 仔细观测流量随时间变化的关系，会发现颗粒流量随机涨落的变化范围约为平均流量的 10%～15%. 由于颗粒成拱对压力不敏感，且颗粒压力随高度有饱和效应，因此颗粒堆积高度 h 对出口流量几乎没有影响是容易理解的.

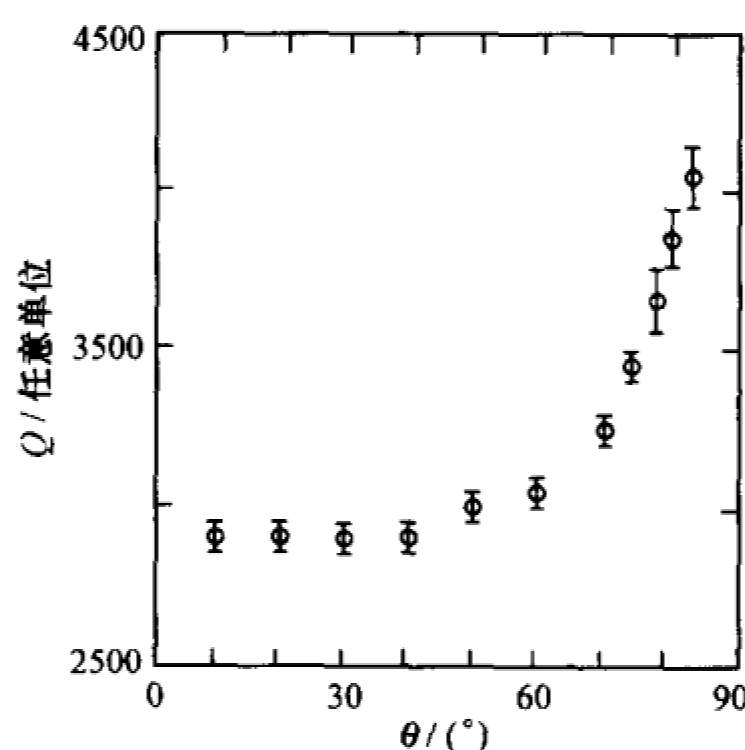


图 26.25 漏斗出口颗粒流量 Q 与出口角度 θ 的关系

颗粒流动时,空气的作用也是人们关注的问题. Wu 和 Maloy[69]的实验表明,出口直径为 $D=1$ mm 的沙漏内,很小的颗粒($d<40$ μm)不发生流动;颗粒尺寸稍大(40 μm$<d<$300 μm)时形成断续流;而对更大的颗粒($d>300$ μm),由于颗粒间隙增大,空气可以很轻易地渗透到漏斗内部,产生连续流动. 可见,颗粒之间的间隙大小决定着空气对颗粒流动影响的强弱. 这种情况与颗粒振动中的气压影响类似,但目前还不能给出定量的说明.

26.4.2 颗粒流中的密度波

在观测漏斗出口或竖直管中的颗粒流动时,会发现流动颗粒的密度分布不均匀,即流动中颗粒密度在空间和时间坐标上有起伏[70]. 测量得到的颗粒流密度波有一定规律,其功率谱近似满足 $P(f)$-$f^{-\alpha}$的规律,实验和模拟计算给出的结果大致为 $1.3<\alpha<1.5$[71--74]. 此外还发现这种密度波对空气的阻力很敏感.

Moriyama 等人[75](1998)对竖直管中的颗粒流密度波进行过比较仔细的研究. 他们的装置特点是在竖直玻璃管下方装一个可调节出气量的容器,用频率为 4096 Hz 的激光脉冲照射管中流动的颗粒,通过测量透过光强记录的颗粒密度变化频谱观测不同排气量情况下颗粒流的状态. 当排气口完全打开,空气可以从底部自由排除时,没有任何密度波出现;当排气口逐渐关小时,密度波开始出现. 图 26.26 表示透过颗粒流光强的光电池电压信号随时间的变化,即颗粒密度的变化. 图 26.26 中的上下两部分分别为排气口全开和全关时颗粒流密度的变化,高(低)电压对应低(高)颗粒密度. 可以看出,排气口全开时为白噪声,而排气口全关时颗粒流则出现了间隙结构,其功率谱示于图 26.27. 结果显示,在排气口全闭时颗粒流密度波动的功率谱服从 $P(f)$-$f^{-\alpha}$关系($\alpha\approx4/3$). 他们用一维模型所作的分析和模拟计算与实验结果相一致.

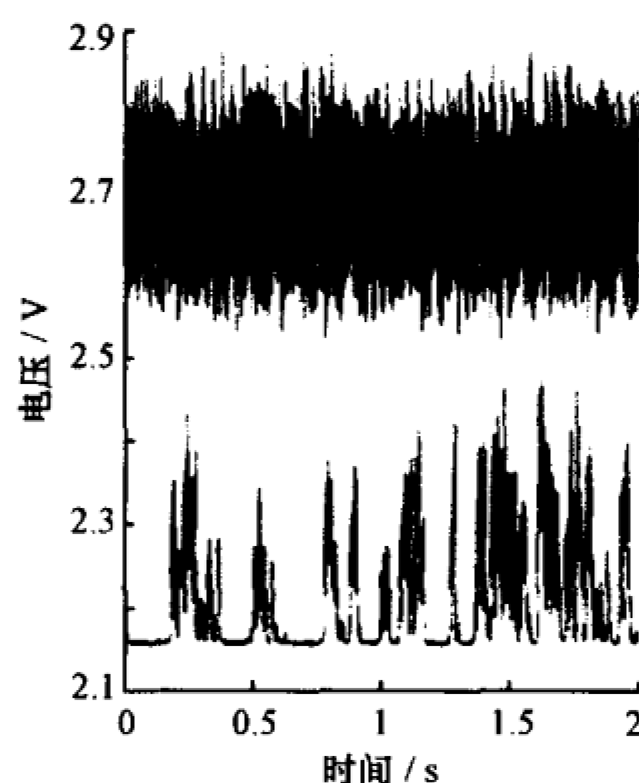


图 26.26 出气口全开和全关的情况下,颗粒流随时间变化关系

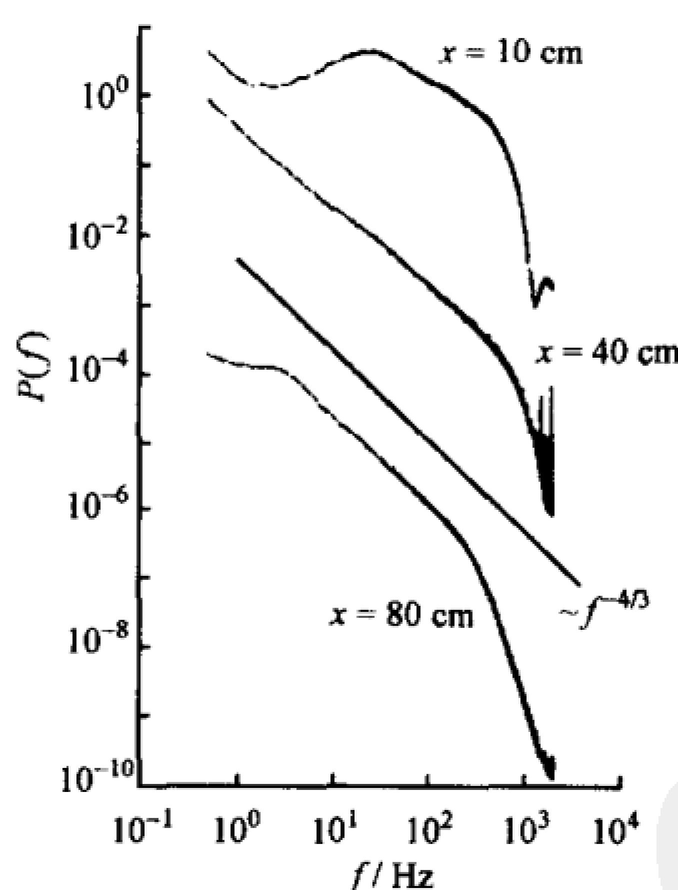


图 26.27 出气口全关时颗粒流随时间变化的功率谱 $P(f)$

不同曲线表示在不同位置 x 处的测量值,目测直线斜率为 $-4/3$.

从上述结果可知,颗粒流密度波的出现与空气阻力有关.颗粒在管中下落的速度会由于这一因素而产生自组织行为,形成密度波.实际上,器壁的摩擦阻力及其他曳力都会引起密度波的产生.

人们早就注意到,颗粒流的密度波与高速公路上汽车流的密度波相似[76,77].

26.4.3 稀疏流到密集流转变

日常经验告诉我们,人群通过一个入口时,若他们有次序地行进,可畅通流动,流量与行进速度和密度有关,而当人群很拥挤时,则流量大大减少.若在公路上行使的车辆相互保持一定距离,则交通流量很大,如果通过一个狭窄的口子,则车辆密度增大形成拥堵,流量立刻减小.浮冰在江河中的流动也类似,在较窄的河道处浮冰密集,导致河道阻塞、河水泛滥,造成自然灾害.这些司空见惯的现象和所谓“瓶颈效应”与颗粒物质是稀疏流、还是密集流密切相关.关于颗粒物质的密集流(例如漏斗出口的流动规律),前面已经讨论过.

我们通过一个二维颗粒流的系统来研究稀疏流和密集流及其转变[78].让颗粒在一个斜面上流动,斜面底部安装尺寸可调的出口,以改变出口尺寸,测量流出的颗粒流量 Q 与出口大小 D 的关系.实验中,使颗粒在倾斜放置的两块平板玻璃之间流动.使用的金属颗粒直径 $d=1$ mm(± 0.01 mm),两块平板玻璃的间隔为 1.2 mm,以保证是单层颗粒的流动.在出口狭缝完全打开时,出口处颗粒为稀疏流状态,测得的流量为 Q_0.从大到小逐渐减小出口尺寸 D,分别测量不同开口尺寸时的颗粒流量 Q,可以得到稀疏流如何随出口狭缝尺寸减小而变成密集流以及流量与出口狭缝尺寸的关系(图 26.28).当初始流量为 Q_0,出口狭缝尺寸 D 大于临界尺寸 D_c 时,流量保持不变(由 A 点到 B 点),即流量不受开口尺寸的影响;当开口尺寸减小到 D_c 时,流量突然减小(由 B 点到 C 点).在我们的条件下,流量减小到 1/3.进一步减小开口尺寸,则流量随尺寸减小单调下降(由 C 点到 D 点).当开口尺寸减小到约为 4 mm(即约 4 倍颗粒直径)时,颗粒流量突然变成零(由 D 点到 E 点),这时出口完全被堵塞.减小初始流量 Q_0,分别采用不同的

初始流量 $Q_{01}, Q_{02}, \cdots, Q_{010}$，重复上述过程进行测量，发现稀疏流-密集流转变的临界尺寸 D_c 随初始流量的减少而减小. 图 26.28 中的 BF 曲线表示不同的初始稀疏流量对应的临界尺寸 D_c 的变化.

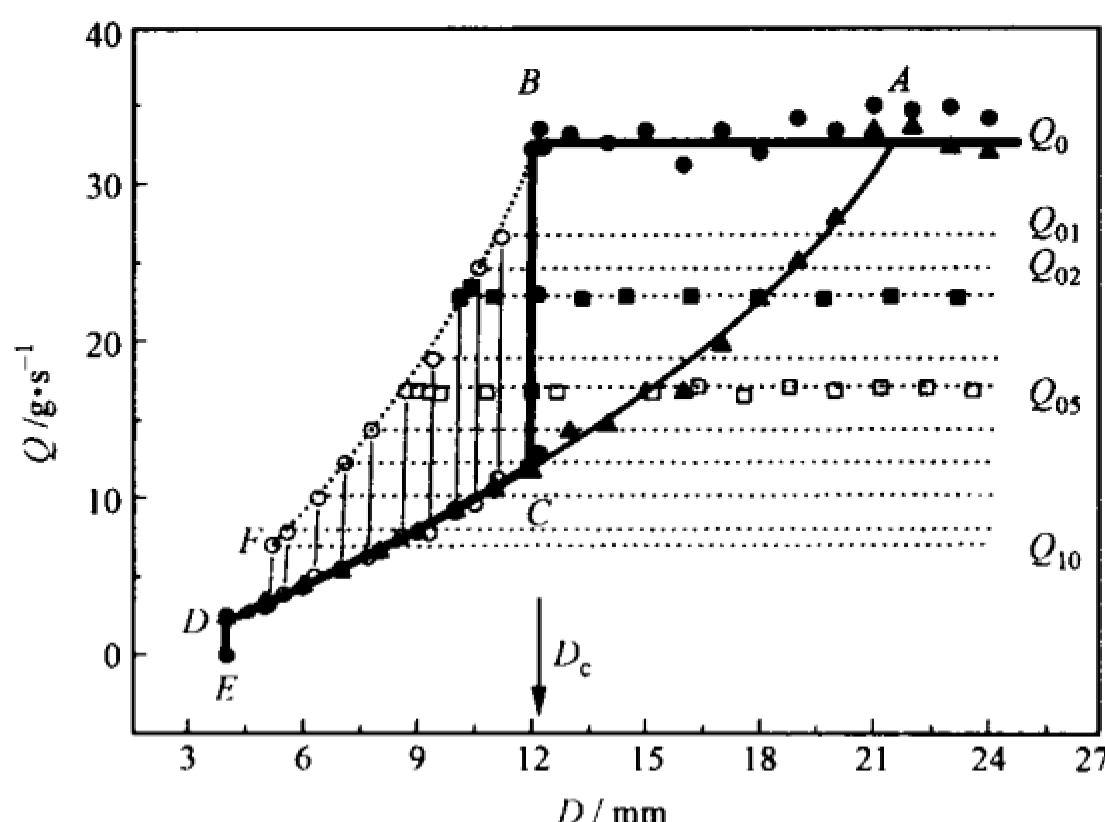


图 26.28 颗粒流量随出口狭缝尺寸的变化关系

符号为测量点.

若出口处的初始状态为密集态，将出口尺寸逐渐增大，分别测量不同出口尺寸时的流量，即可得到密集流流量与出口尺寸变化关系. 流量随开口增大而单调上升，由 D 点到 C 点直至 A 点处，流量达到 Q_0，不发生任何流量突变.

将出口流量 Q、初始流量 Q_0 和狭缝开口尺寸 D(或对应的颗粒数 $n=D/d$)作为三个变量，绘成 Q 随 Q_0 和 D 的变化关系. 图 26.29(a)表示出颗粒稀疏流、密集流和堵塞态三种状态及其存在范围和转变规律；图 26.29(b)为出口流量 Q 与初始流量 Q_0 的关系截面图；图 26.29(c)为出口流量 Q 与开口尺寸 n 的关系截面图. 可以清楚看到，无论开口尺寸 D 固定、初始流量 Q_0 增大到临界流量 Q_{0c}，或是初始流量 Q_0 固定、开口尺寸 D 减小到临界值 D_c，都会发生稀疏流到密集流的转变. 图 26.29 显示颗粒可形成稀疏流、密集流和阻塞态三个状态，其中 $F_{l\text{-}d}$ 曲线表示稀疏流到密集流

的转变，给出不同开口尺寸 D 对应的 Q_{0c} 及不同初始流量 Q_0 对应的 D_c 的值，这由 Q-Q_0 和 Q-n 截面图可清楚地看出.

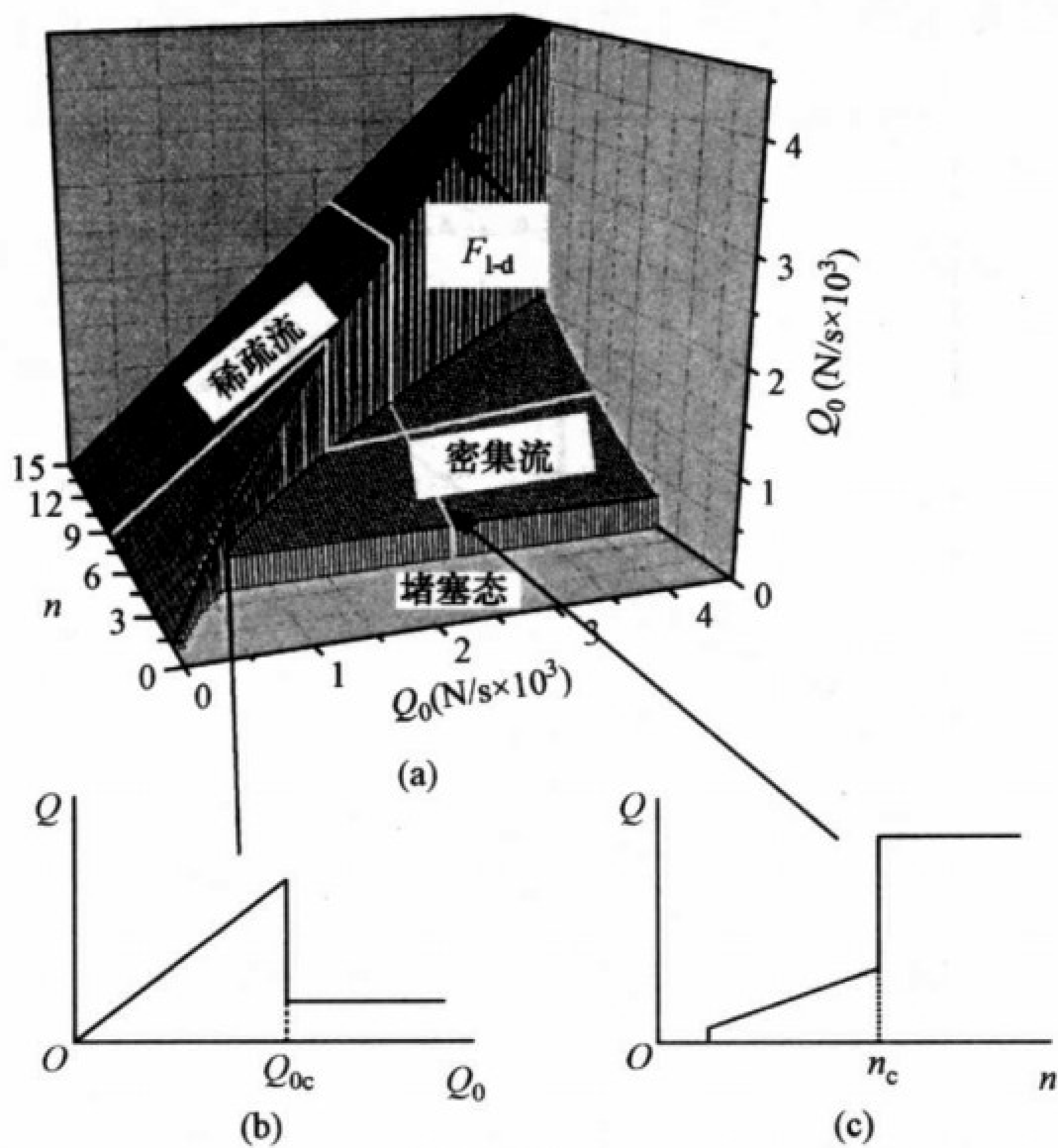


图 26.29 出口流量与初始流量、开口尺寸关系的相图

(a) 出口流量 Q 与初始流量 Q_0、开口尺寸 n 的关系；(b) 出口流量 Q 与初始流量 Q_0 的关系截面图；(c) 出口流量 Q 与开口尺寸 n 的关系截面图.

当初始状态为密集流时，相当于从漏斗中卸料. 流量随开口尺寸的变化符合(26.16)式二维 Beverloo 关系(即图 26.28 中的 DCA 曲线). 从图 26.28 也可看出，当开口减小到 4～5 倍颗粒的直径大小时，流量变为零(由 D 点到 E 点)，造成阻塞. 这与最近 To 等[79]的报道一致，后面将进一步讨论.

改变颗粒流经的通道宽度 D_p，并用不同尺寸 d 的颗粒进行上述实验，发现 D_p 和 d 两者均对稀疏流到密集流的转变产生影响. 以 $Q_{0c}/(D_p/d)$ 与 $(D/d)[D/(D_p-D)]$ 为标度，所有的稀疏流到密集流转变的测量点均近似在 $q=a[1-\exp(-\lambda/\lambda_0)]$ 表示的曲线上(如图

26.30 所示)，其中 $q=Q_{0c}/(D_p/d)$，$\lambda=(D/d)[D/(D_p-D)]$，拟合参数 $a=216$，$\lambda_0=45$. 这一结果表明，可以用普适参量 λ 来标度稀疏流到密集流转变，给出开口尺寸 D，能道宽度 D_p，颗粒尺寸 d 影响稀疏流到密集流转变的规律. 这种转变是出口处颗粒密度变大而引起，详细讨论可参看文献[78].

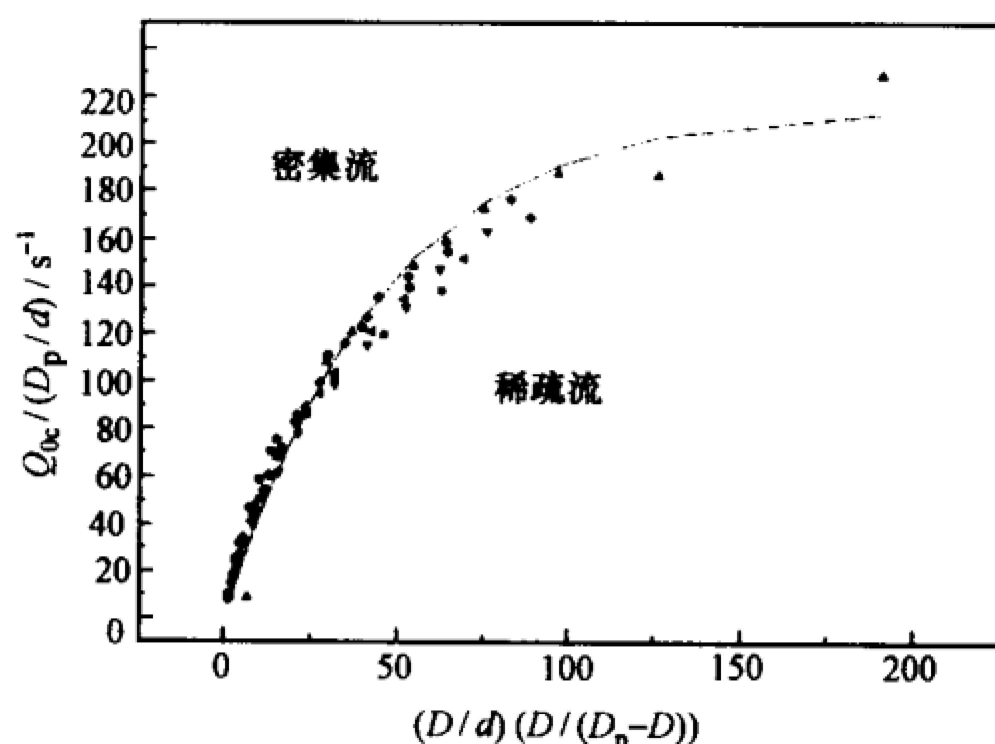


图 26.30 $Q_{0c}/(D_p/d)$和$(D/d)(D/(D_p-D))$标度的稀疏流到密集流转变

稀疏流基本是颗粒互不相关的自由流动行为，流量决定于颗粒速度和密度，可以很高. 密集流是颗粒相关的流动行为，颗粒间相互摩擦、碰撞及成拱，使颗粒流量大大降低.

由于稀疏流的流量可比密集流大很多，则使颗粒在出口处保持稀疏流可提高流量. 当开口尺寸一定时，稀疏流的初始流量增大到一临界值 Q_{0c}，就会发生稀疏流到密集流的转变. 若我们在出口前设置合适的阻挡，使开口处仍保持稀疏流，且流量略小于对应的临界值 Q_{0c}，则可不发生稀疏流到密集流的转变，达到提高流量的目的.

最近的实验还表明，颗粒流经的信道的宽度对稀疏流到密集流的转变也会产生影响[80]. 当初始流量和出口固定时，临界尺寸 D_c 随颗粒信道宽度的增大而变大，即信道宽度越宽，越容易发生稀疏流到密集流的转变. 用传送带运送颗粒的实验表明[81]，若初始流量和出口固定，传送带的速度增大到临界值时也会发生稀疏

流到密集流的转变.

对竖直管的颗粒流施加电场，当电场增大到一定值也会观察到流量的突然减小[82—84]，这也是由稀疏流到密集流的转变引起的.

认识颗粒从稀疏流到密集流的转变及其规律，为理解交通流、人流、浮冰流和其他各类离散物质的流动行为及增大流量方法提供了依据.

26.4.4　颗粒流的堵塞

从上面的实验中可知，当开口减小到约 4 倍颗粒直径的尺度时，颗粒完全堵塞，流动停止. To 等人[79]仔细研究了二维颗粒流的堵塞问题. 他们在一个漏斗中装进金属圆片并改变其出口尺寸，观察金属片流动发生堵塞的情况. 对每一个不同的开口尺寸进行多次实验，用摄像机记录发生堵塞的几率，以获得不同的开口尺寸对应的发生堵塞的几率分布.

图 26.31 表示在一个典型堵塞的情况下成拱的图像，可见，堵塞是由颗粒成拱造成的. 成拱后颗粒破裂，则颗粒继续流动，不破裂则发生堵塞. 他们测量了不同开口尺寸 n 和不同开口倾角 ϕ 时堵塞几率 $J(n)$的分布，示于图 26.32. 图 26.32 表明，堵塞几率

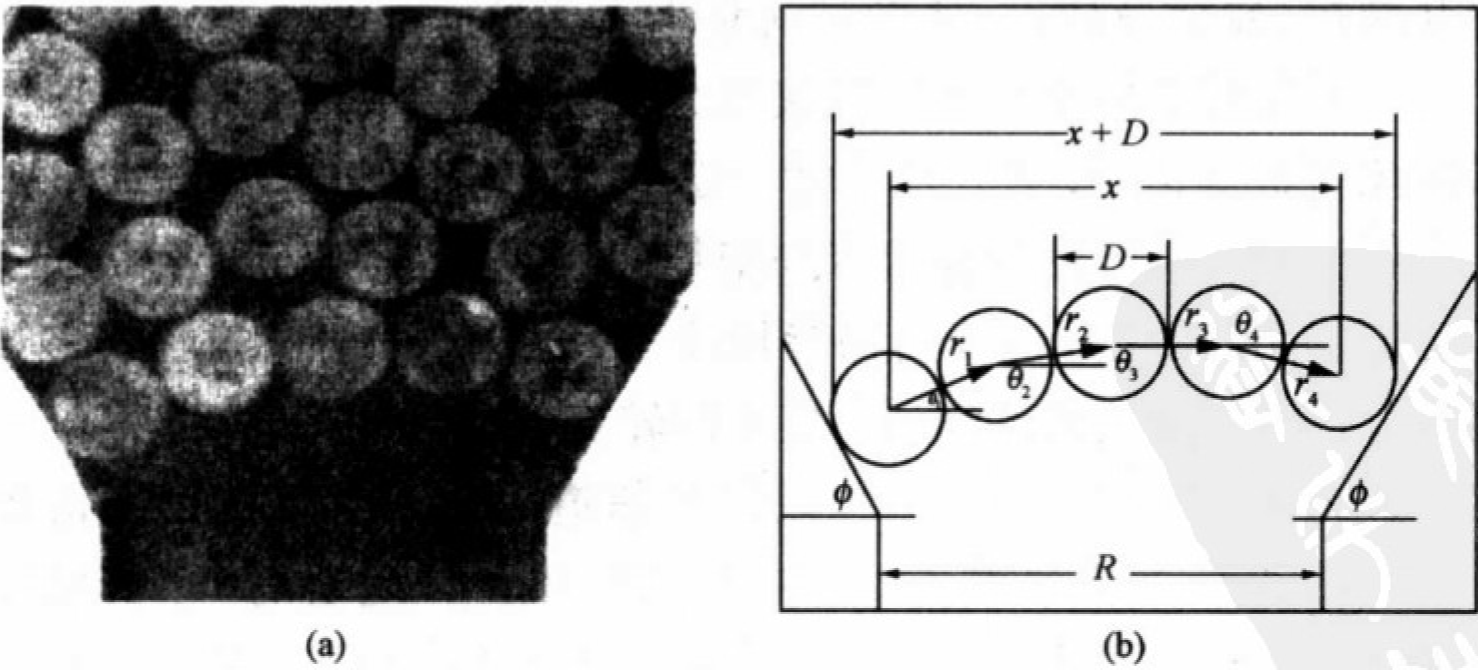


图 26.31　典型堵塞的成拱图像

(a) 堵塞的典型图像；(b) 成拱的构造.

$J(n)$与开口尺寸 n 密切相关. 将开口用颗粒直径数 n 表示，当 $n>5$ 时，堵塞几率 $J(n)$接近为 0，而 $n<5$ 时，堵塞几率 $J(n)$很快上升为 1.

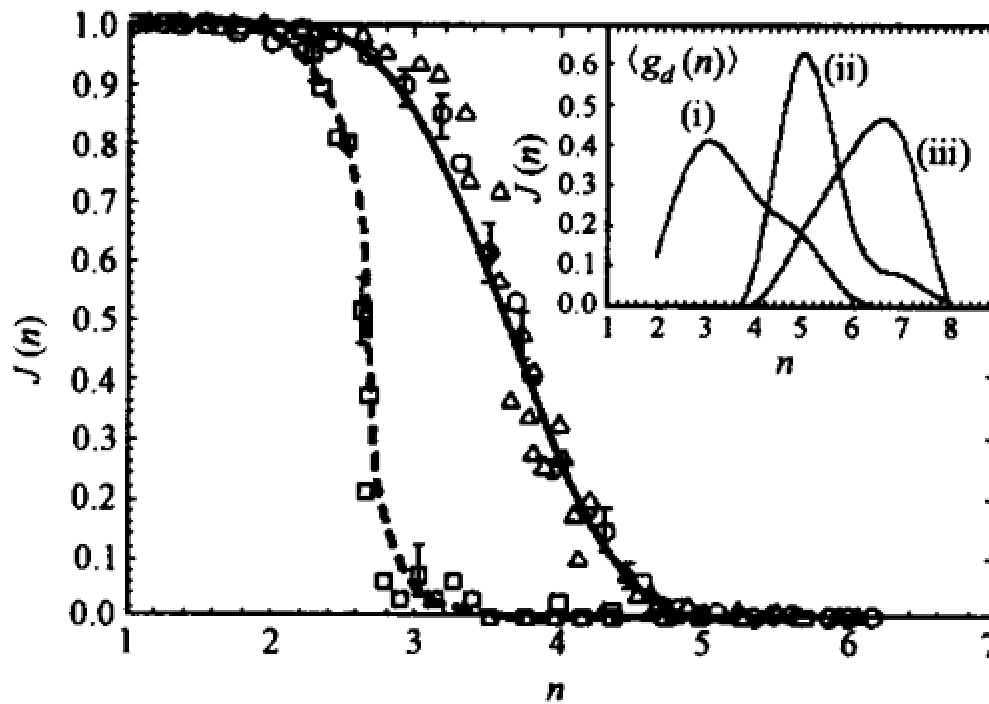


图 26.32 不同的开口倾角 ϕ 对应的堵塞几率 $J(n)$

圆圈、三角和方块分别表示 $\phi=34°$，$60°$和 $75°$时的测量值，实线为受限随机行走模型近似值，虚线为 $\phi=75°$时实验值的手画线. 右上角小图表示不同 n 值的拱中颗粒的几率分布.

从流动到堵塞的转变与开口倾角 ϕ 有关，倾角大时不易成拱，倾角小时堵塞几率对倾角的改变不敏感，这与前面指出的漏斗出口角度影响流量的情况相似. 由他们的实验结果可知，在颗粒流动中，当出口小到 5 倍颗粒直径的尺寸时，稳定成拱的几率迅速增大，引起颗粒的堵塞. To 等[79]用自回避随机行走模型对成拱的形成和破裂几率进行计算，与实验结果符合得很好.

26.5 结 束 语

颗粒物质的特性源于它的复杂性，主要体现在两方面：(1) 主导颗粒体系性质的是颗粒之间或颗粒与器壁之间的摩擦以及成拱. 摩擦和成拱不是确定的，与构筑时的接触过程和以后的经历有关.

我们知道,固体的组成和结构确定其性质,而在颗粒体系中,同样的构型可对应不同的力学状态,施加同一作用可造成不同的后果.(2)外界作用或颗粒运动产生的能量耗散使温度升高而不对颗粒体系发生影响.温度可改变单个固体颗粒内部的热状态,但对整个颗粒体系的运动不发生作用.因此,这种离散态颗粒物质与固、液、气态有很大差别,不能用业已成熟的传统热力学和流体力学的方法来处理.如何描述颗粒物质运动规律是物理学家面临的挑战.

参考文献

[1] Coulomb C A. Acad. Roy. Sci. Mem. Phys. Divers Savants. 1773, 7: 343

[2] Faraday M. Philos. Tran. Roy. Soc. London, 1831, 52: 299

[3] Reynold O. Phil. Mag. Ser. 5, 1885, 50: 469

[4] Roberts I. Proc. Roy. Soc. 1884, 36: 226; Janssen H A, Vereins Z. Deutsch Ing., 1895, 39: 1045

[5] de Gennes P G. Rev. Mod. Phys. 1999, 71: S374

[6] Kadanoff L P. Rev. Mod. Phys. 1999, 71: 435

[7] Duran J. Sand, Powder, and Grains. New York: Springer, 2000; Ristow H. Pattern Formation in Granular Materials, Berlin, Heidelberg: Springer, 2000

[8] Bak P, Tang C, Wiesenfeld K. Phys. Rev. Lett, 1987, 59: 381

[9] Jensen H J. Self-Organized Criticality, London: Cambridge University Press, 1998

[10] Viktor K. Horvath, Imre M. Janosi, Peter J. Vella, Phys. Rev. E. 1996, 54: 2005

[11] 胡林等.物理学报,2003, 52: 879

[12] Vanel L, Clement E. Eur. Phys. J. B, 1999, 11: 525

[13] Smid J, Novosad J. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 1981, 63: D3/V/1

[14] Brockbank B, Huntley J, Ball R. Phys J. II, 1997, 7: 1521

[15] Watson A. Science, 1996, 273: 579

[16] Vanel L, Howell D, Clark D. Behringer R P, Cle'ment E. Phys. Rev. E, 1999, 60: R5040

[17] Edwards S F, Mounfield C C. Physica A, 1996, 226: 25

[18] Bouchaud J P, Cates M, Prakash J R, Edwards S. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 1982

[19] Wittmer J P, Claudin P, Cates M E, Bouchaud J P. Nature, 1996, 382: 336
[20] Liu C H, et al. Science, 1995, 269: 513
[21] Mueth D M, Jaeger H M, Nagel S R. Phys. Rev. E, 1998, 57: 3164
[22] Coppersmith S N, et al. Phys. Rev. E, 1996, 53: 4673
[23] Radiai F, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 274
[24] Jaeger H M, Nagel S R, Bringer R P. Rev. Mod. Phys., 1996, 68: 1259
[25] Evesque P, Rajchenbach J. Phys. Rev. Lett., 1989, 62: 44
[26] Clement E, Duran J, Rajchenbach J. Phys. Rev. Lett., 1992, 69: 1189
[27] Falcon E, Kumar K, Kapil M. S. Bajaj, Bhattacharjee J K. Phys. Rev. E, 1999, 59: 5716
[28] Duran J. Sand, Powder, and Grains. New York: Springer, 2000. Chapt. 3
[29] Knight J B, Jaeger H M, Nagel S R. Phys. Rev. Lett. 1993, 70: 3728
[30] Aoki K M, et al. Phys. Rev. E, 1996, 54: 874
[31] Melo F, Umbanhowar P, Swinney H L. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 172
[32] Bruyn J R, Bizon C, Shattuck M D, Goldman D, Swift J B, Swinney H L. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 1421
[33] Bizon C, Shattuck M D, Swift J B, McCormick W D, Harry L. Swinney Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 57
[34] Umbanhowar P, Melo F, Swinney H L. Nature (London), 1996, 382: 793
[35] Rothman D. Phys. Rev. E, 1998, 57: 1239
[36] Cerda E, Melo F, Rica S. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 4570
[37] Eggers J, Riecke H. Phys. Rev. E, 1999, 59: 4476
[38] Aranson I S, Tsimring L S, Vinokur V M. Phys. Rev. E, 1999, 59: 1327
[39] Dewel G, et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 4647
[40] Rothman D H. Phys. Rev. E, 1998, 57: R1239
[41] Blair D, Aranson I S, Crabtree G W, Vinokur V, Tsimring L S, Josserand C. Phys. Rev. E, 2000, 61: 5600
[42] Rosato A, Strandburg K J, Prinz F, Swendsen R H. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 1038
[43] Duran J, Rajchenbach J, Clement E. Phys. Rev. Lett., 1993, 70: 2431
[44] Knight J B, Jaeger H M, Nagel S R. Phys. Rev. Lett., 1993, 70: 3728
[45] Rátkai G. Powder Technol., 1976, 15: 187
[46] Cooke W, Warr S, Huntley J M, Ball R C. Phys. Rev. E, 1996, 53: 2812
[47] Pöschel T, Herrmann H J. Europhys. Lett., 1995, 29: 123

[48] Hong D C, Quinn V, Luding S. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 3423

[49] Quinn P V, Hong D C. Phys. Rev. E., 2000, 62: 8295

[50] Hansen J P, McDonald I R. Theory of Simple Liquids. London: Academic Press Limited, 1986

[51] Hill K M, Caprihan A, Kakalios J. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 50

[52] Shinbrot T, Muzzio F J. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 4365

[53] Burtally N, King P J, Swift M R. Science, 2002, 295: 1877

[54] Bahringer B. Nature, 2002, 415: 594

[55] Makse H, Kurchan J. Nature, 2002, 415: 614

[56] Shi Q, et al. Chinese Science Bulletin, 2003, 48: 627

[57] 姜泽辉,陆坤权,厚美瑛,陈唯,陈相君. 物理学报,2003,52: 2244

[58] Möbius M, Lauderdale B, Nagel S, Jaeger H. Nature, 2001, 414: 270

[59] Yan X, Shi Q, Hou M, Lu K, Chan C K. Phys. Rev. Lett. 2003, 91: 014302

[60] Makes H A, et al. Nature, 1997, 386: 379

[61] Hernán A, Makse, Pierre Cizeau, Eugene H, Stanley. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 3298

[62] Santra S B, et al. Phys. Rev. E, 1996, 54: 5066

[63] Khosropour R, et al. Phys. Rev. E, 1997, 56: 4467

[64] Samdani A, Pradhan A, Kudrolli A. Phys. Rev. E, 1999, 60: 7203

[65] Beverloo W A, et al. Chem J. Eng. Sci., 1961, 15: 260

[66] Brown R, Richards J. Trans. Instn. Chem. Engrs. 1960, 38: 143

[67] Khelil A, Roth J. Eur. Mech J., B/Fluids, 1994, 13: 57

[68] Wu X, Maloy, Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 1363; Pennec T L. et al., Phys. Rev. E, 1996, 53: 2257

[69] Schick, Verveen, Nature, 1974, 251: 599

[70] Peng G, Herrmann H J. Phys. Rev. E 1994, 49: R1796

[71] Peng G, Herrmann H J. Phys. Rev. E 1995, 51: 1745

[72] Horikawa S, Nakahara A, Nakayama T, Mat-sushita M. Phys J. Soc. Jpn. 1995, 64: 1870

[73] Horikawa S, Isoda T, Nakayama T, Nakahara A, Matsushita M. Physica (Amsterdam) A, 1996, 233: 699

[74] Nakahara A, Isoda T. Phys. Rev. E, 1997, 55: 4264

[75] Moriyama O, Kuroiwa N, Matsushita M. Phys. Rev. Lett., 1998, 80, 2833

[76] Nagle K, Herrmann H. Physica A 1993, 199: 254

[77] Nagel K, Schreckenberg M. Phys J. I (Paris), 1992, 2: 2221
[78] Hou M, Chen W, Chen X, Zhang T, Lu K. Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 204301
[79] To K, Lai P, Pak H. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 71
[80] 徐光磊,胡国琦,张训生,鲍德松,陈唯,厚美瑛,陆坤权. 物理学报,2003,52: 875
[81] 鲍德松,张训生,徐光磊,唐孝威,陆坤权. 物理学报,2003, 52: 401
[82] Chen W, Hou M, Lu K, Jiang Z, Lam L. Europhys. Lett., 2001, 56: 536
[83] Chen W, Hou M, Lu K, Jiang Z, Lam L. Phys. Rev. E, 2001, 64: 061305
[84] Chen W, Hou M, Lu K, Jiang Z, Lam L. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 2213

进一步阅读的主要参考文献

本书作为软物质物理学的一本导论，只能给读者提供最基本的有关知识。为了方便读过本书、而又想对软物质物理有进一步了解的读者，我们特别列出下面的一些科普读物、专著和教材，提供大家参考。

一、科普读物

de Gennes P W. Soft Matter, Hard Science and Thrill of Discovery. New York: Copernicus, 1996[①]; 卢定律，唐玉立，孙大坤译. 软物质与硬科学. 长沙：湖南教育出版社，2000

二、专著

聚合物物理

Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1971

Flory P. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Interscience Publishers, 1969; 吴大诚等译. 链状分子的统计力学. 成都：四川科学技术出版社，1990

de Gennes P W. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1979; 吴大诚，刘杰，朱谱新等译. 高分子物理学中的标度概念. 北京：化学工业出版社，2001

Doi M, Edwards S F. The Theory of Polymer Dynamics.

---

① 由 A. Reisinger 根据法文译成英文. —— 编者注

Oxford：Oxford University Press，1986

Jannink G，Des Croizeaux J. Polymer in Solution. Oxford：Oxford University Press，1992

液晶物理

de Gennes P G，Prost J. The Physics of Liquid Crystals. 2nd ed. Oxford：Oxford University Press，1993

谢毓章. 液晶物理学. 北京：科学出版社，1990

Chandrasekhar S. Liquid Crystal Physics. 2nd ed. Cambridge：Cambridge University Press，1994

表面、界面、膜物理与泡沫物理

黄祖洽，丁鄂江著. 浸润物理学. 上海：上海科学技术出版社，1998

de Gennes P G，Brochard-Wyart F B，Quéré D. Capillarity and Wetting Phenomena-Drops，Bubbles，Pearls，Waves. New York：Springer-Verlag，2004

Lipowsky R，Sackmann E. ed. Handbook of Biophysics. vol. 1 Structure and Dynamics of Membrane (vol. 1A：From cells to vesicles；vol. 1B：Generic and specific interactions). Amsterdam：Elsevier，1995

Ou-Yang Z C，Liu J X，Xie Y Z. Geometric Theory of Membrane Elasticity in the Phase of Liquid Crystals. Singapore：World Scientific，1999；谢毓章，刘寄星，欧阳钟灿著. 生物膜泡曲面弹性理论. 上海：上海科学技术出版社，2003

Safran S A. Statistical Mechanics of Surface，Interface and Membranes. New York：Addison Wesley，1992

Israelachvili J. Intermolecular and Surface Forces. 2nd ed. London：Academic Press，1992

Weaire D，Hutzler S. The Physics of Foams. Oxford：Clarendon Press，1999

生物物理与生物大分子

Daune M. Molecular Biophysics-Structures in Motion. Oxford：Oxford University Press，1999

Huang K. Lectures on Statistical Physics and Protein Folding. Singapore：World Scientific，2005

颗粒物质

Duran J. Powders，Sands and Grains. Berlin：Springer-Verlag，2000

Ristow G. Pattern Formation in Granular Materials. Berlin：Spring-Verlag，2000

三、教材

Hamley I W. Introduction to Soft Matter. Chichester：John Wiley & Sons，2000

Jones R L. Soft Condensed Matter. Oxford：Oxford University Press，2002

Kleman M，Lavrentovich O D. Soft Matter Physics-An Introduction. New York：Springer-Verlag，2002

Witten T A，Pincus P. A. Structured Fluids-Polymers，Colloids and Surfactants. Oxford：Oxford University Press，2004

Rubinstein M，Colby R H. Polymer Physics. Oxford：Oxford University Press，2003

索　　引

Z